Tome 54 N° 10 Octobre 1957

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : † René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris).

France .... 5.000 francs
Étranger .... 6.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5.000 pour la France et Frs : 6.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la *Société de Chimie physique*

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNEE 1957-1958

Président	MM.	R. Lucas
Vice-Président		G. Champetier
Secrétaire Général.....		G. Emschwiller
Trésorier.............		M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint		A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'Or, M. Letort, M. Magat, R. Prudhomme, J. Tonnelat

MM. E. Calvet, P. Grabar, B. Imelik, A. Landucci, J.J. Trillat

MM. J. Bénard, J. Guéron, P. Piganiol, J. Salvinien, P. Souchay

ANCIENS PRÉSIDENTS

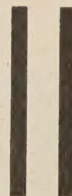
MM. M. de Broglie, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).





COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 13 *février 1957.*

L. Gougerot et R. Alfieri. — **Des variations d'impédance au cours d'oscillations electrochimiques.**

Au moyen d'une technique personnelle, les auteurs ont étudié, par inscription directe sur l'écran d'un oscillographe cathodique, les variations de l'impédance (ou de l'admittance) complexe (en courant alternatif de B.F.) d'électrodes de fer, plongées dans un mélange sulfochromique, au cours de leurs oscillations.

Selon les concentrations en acide chromique ou les polarisations imposées en courant continu, deux modes d'oscillations ont été notés : un mode que les auteurs dénomment « carré » et qui correspond aux oscillations décrites par U.F. Franck et L. Meunier sur le cobalt et un autre mode, dénommé « mode pointe », observé à concentration plus élevée.

Dans les deux modes le fait essentiel est qu'il y a non réversibilité dans les trajets d'aller et retour des variations d'impédance (ou d'admittance) dans le plan complexe. Ce fait conduit les auteurs à modifier la théorie de ces oscillations émise par U.F. Franck et L. Meunier, théorie dans laquelle le lieu d'admittance, à une fréquence donnée, serait le segment de droite du plan complexe joignant les points représentant respectivement les admittances de l'état totalement actif et de l'état totalement passif.

Les auteurs introduisent donc un asynchronisme entre plages locales de caractéristiques électriques différentes statistiquement distribuées selon une loi de Laplace-Gauss. La variation ΔA d'admittance dans le plan complexe apparaît alors comme la somme de deux vecteurs fonctions périodiques du temps et alignés : l'un sur le vecteur ΔA_0 différence des admittances moyennes de chaque état, l'autre selon l'axe réel :

$$\Delta A = I . \Delta A_0 + \theta \frac{\sigma}{e} \frac{dI}{dt}$$

avec

$$I = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} s(t - \theta u) du$$

où u est l'écart réduit, σ l'écart-unité de la distribution, t le temps, s une fonction de u et de t, rapport pour chaque plage élémentaire de la surface active à sa surface totale, θ une constante de temps caractérisant l'asynchronisme de déclenchement des différentes plages.

P. Renaud et Henri Gueguen. — **Oxydation de l'anion iodhydrique par les ultra-sons.**

1) *Oxydation de solutions concentrées de* IK *en présence d'air' d'azote ou d'oxygène.* Cette recherche prolonge celle qui a été poursuivie jusqu'à 15 % avec N_2 et O_2 (1). La solution est d'abord désaérée par ébullition puis saturée du gaz choisi; ce gaz est maintenu au dessus de la solution pendant l'ultrasonnation. L'iode est dosé par $S_2O_3Na_2$ (N/100) en présence de thiodène. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

Commentaires 1° Avec N_2 le dégagement d'iode est très faible, en sorte que l'oxydation de l'anion I^- n'est pas dûe à H_2O_2, qui se dégage fortement selon M. Prudhomme, mais plutôt à NO_2H, mis en évidence par l'un de nous (²), cet acide étant moins abondant qu'en présence d'air, d'ailleurs.

2° Avec l'air le dégagement présente un maximum vers 10 %, pour une concentration voisine de celle que MM. Grabar et Prudhomme (³) ont trouvée égale à 5 %; leur explication par une baisse de la solubilité de l'air en $f(c)$ est encore applicable.

3° Avec O_2 à des c inférieurs à 25 %, le rendement est supérieur à celui de N_2 mais il est inférieur à celui de l'air. Donc l'oxydation dans l'air se fait par l'intermédiaire des oxydes de l'azote, dont on a vérifié le rôle acidifiant sur l'eau pure. Pour $c > 25$ % l'existence d'un maximum à 65 % révèle une activation spécifique de O_2, qui pourrait former O_3.

4° Il est possible d'obtenir des traces de brome en ultrasonnant une solution saturée de BrK, en présence de O_2.

5° Dans l'oxydation de IK l'oxygène permet de supprimer l'effet inhibiteur du glycol, même présent à la dose de 30 %.

TABLEAU

Normalité	0,302	0,603	1,51	2,41	3,92	5,12	6,03
Concentration % g de IK dans 100 cm³ de solution	5	10	25	40	65	85	100
Densité d	1,05	1,07	1,17	1,28	1,46	1,60	1,70
t : temps d'écoulement en sec	34,6	32,6	27,4	24,6	23	21,6	22
Viscosité $\eta = Kdt\ 10^3$	11,5	11,1	10,1	9,95	10,6	10,9	11,8
μI (air)	22,3	23,0	21,5	19,4	15,5	5,00	2,80
$\mu I (O_2)$	13,2	15,4	21,0	23,5	30,0	26,0	14,2
$\mu I (N_2)$	2,60	3,50	3,50	3,40	4,00	1,60	1,20
$\frac{\mu I(O_2)}{\mu I(N_2)}$	5,00	4,40	6,10	6,91	7,50	16,3	11,8
$\frac{\mu I(air)}{\mu I(O_2)}$	1,68	1,48	1,00	0,82	0,51	0,19	0,20
$\frac{\mu I(air)}{\mu I(N_2)}$	8,57	6,57	6,14	5,70	3,87	3,12	2,33

II. *Généralisation de la réaction* aux cas des iodures des cations suivants : Na, Li, NH_4, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, en présence d'air. La nature du cation joue son rôle par l'intermédiaire de la force de la base engendrée.

L'iodure d'éthyl-pyridinium goudronne sans dégager d'iode, même avec O_2; la pyridine est d'ailleurs un inhibiteur de l'oxydation de IK, même en présence de O_2.

HgI_2 est trop insoluble pour donner assez d'anions dont l'oxydation soit décelable, De plus HgI_4K_2, en présence de HgI_2, donc en l'absence de IK libre, ne dégage pas d'iode.

Par contre PbI_2 complexé avec NO_3NH_4 dégage de l'iode, mais non s'il est complexé avec NO_3Ag.

Il est possible d'obtenir PbI_2 par réaction en émulsion de $Pb(NO_3)_2$ avec les iodures d'éthyle ou de phényle.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Guéguen, Renaud et Ségard. — *Comptes rendus*, 1957, **244**, 200.
(2) Guéguen. — *Diplôme d'études supérieures*, Lille, 25-1-57, p. 36.
(3) Grabar et Prudhomme. — *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 325.

Séance du 27 février 1957.

R. Cerf. — **Propriétés hydrodynamiques des solutions de macromolécules.**

I. Revue rapide des différentes techniques hydrodynamiques : viscosité (viscosité à gradient nul, viscosité non-newtonienne, dispersion de la viscosité); biréfringence d'écoulement; sédimentation et diffusion de translation; absorption des ultra-sons.

II. Rappel de quelques résultats remarquables obtenus par des méthodes hydrodynamiques : recherches de Svedberg et de ses collaborateurs sur les protéines en solution et mise en évidence de protéines bien définies (1); emploi de mesures de viscosité par Staudinger dans les recherches qui apportèrent la preuve de l'existence de macromolécules organiques (2); mise en évidence par Sadron de l'existence de deux classes d'acides désoxyribonucléiques (3) avec référence aux mesures effectuées par Pouyet (4); déformabilité des molécules d'acide désoxyribonucléique (5).

III. Du point de vue de la théorie on examine plus particulièrement les phénomènes qui mettent en jeu la déformation de macromolécules en chaînes dans un champ de vitesses. On rappelle les résultats obtenus à l'aide de modèles simples (haltère élastique, sphère élastique), et l'on examine de façon plus détaillée les théories récentes fondées sur le modèle à sous-chaînes de Gauss; introduction de la viscosité interne. Résultats de Rouse pour la dispersion de la viscosité (6); résultats de l'auteur pour la biréfringence d'écoulement (7) (comparaison avec les mesures de Leray (8)), et pour la viscosité non-newtonienne (9) (comparaison avec les mesures de Golub (10)).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. par exemple. — *The Svedberg*, Conférence au Collège de France, Paris, 1948.
(2) Cf. par exemple, Staudinger. — *Chem. Zeit.*, 1953, **77**, 20.
(3) Sadron. — 3e *Congrès International de Biochimie*, Bruxelles 1955, 210.
(4) Pouyet. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 616.
(5) Schwander et Cerf. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 436. Cerf. — *C.R. Ac. Sci.*, 1952, **235**, 1394.
(6) Rouse. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1272.
(7) Cerf. — *C. R. Ac. Sci.*, 1955, **240**, 531; 1955, **241**, 496 et 1458.
(8) Leray. — *C. R. Ac. Sci.*, 1955, **241**, 1741.
(9) Cerf. — *C. R. Ac. Sci.*, 1956, **243**, 1875; 1957, **244**, 456.
(10) Golub. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 431.

Faculté des Sciences de Strasbourg.
Centre de Recherches sur les Macromolécules.

Séance du 13 mars 1957.

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES RAYONNEMENTS IONISANTS

Introduction par M. Magat.

J. Grosmangin — **Rendements radiochimiques des hydrocarbures aliphatiques.**

R. Bensasson. — **Post-polymérisation de l'acrylonitrile.**

Marie Durup. — **Autoxydation du cumène sous l'action des rayons gamma.**

J. Durup. — **Dégradation oxydante de solutions diluées de polystyrolène dans le chloroforme sous l'action des rayons gamma.**

(Mémoires parus dans le Journal)

Séance du 27 mars 1957.

M. Letort. — **Formation d'un haut polymère par fusion du monomère cristallisé. Mécanisme de formation du polyacétaldéhyde.**

Le polyacétaldéhyde ou polyoxyéthylidène, découvert en 1933, est l'homologue supérieur du polyoxyméthylène. Ce haut polymère présente l'intéressante particularité, dont on ne connaît pas semble-t-il d'autre exemple actuellement, de se former au moment de la fusion du monomère cristallisé (— 123°,3 C). La détermination aux rayons X de la structure du cristal d'acétaldéhyde à — 140° C permet de mettre en évidence, dans ce cristal, l'existence de files de molécules CH_3CHO dont la disposition mutuelle s'écarte peu de celle qu'on peut prévoir dans le polyacétaldéhyde; ces files qui préfigurent la macromolécule expliquent sans doute le rôle de la fusion du cristal dans la polymérisation.

Cependant, la fusion du cristal ne suffit pas pour former le polyacétaldéhyde. Cette formation nécessite d'autre part l'intervention d'un initiateur acide à l'état de traces qui peuvent être extrêmement faibles; elle nécessite aussi la présence, à l'état de traces également, d'un co-catalyseur. Pour le couple acide peracétique-eau, le maximum d'efficacité se place pour le rapport molaire 1/1 de l'initiateur et du co-catalyseur alors qu'un large excès d'eau inhibe la réaction.

Séance du 10 avril 1957.

J. Chédin. — **Interaction entre hauts polymères et liquides actifs : Cas de la cellulose et des solutions aqueuses de soude (3e communication).**

Les deux communications précédentes avaient trait à l'étude expérimentale de l'interaction des solutions aqueuses de soude et de la cellulose et à une première interprétation d'ensemble des résultats. Dans le présent exposé, on montre que :

1° La fixation des molécules de soude (hydratées) dans la cellulose (à partir de solutions aqueuses de soude de différentes concentrations) obéit avec une excellente précision à la loi d'action de masse, pourvu que l'on parte d'une représentation suffisamment correcte des solutions aqueuses de soude ;

2° la désorption de fibres cellulosiques, imprégnées d'une solution de soude à C %, par de la soude *plus diluée*, se heurte à des phénomènes d'accessibilité analogues à ceux que l'on rencontre dans la pénétration de fibres natives par les solutions sodiques peu concentrées. Détermination quantitative de ces phénomènes.

On présente, enfin, quelques remarques générales sur la solvatation de bases fortes et d'électrolytes forts en solutions aqueuses concentrées : rôle essentiel de l'activité du solvant (ici l'eau) dans le phénomène de solvatation des ions.

Séance du 22 mai 1957.

A. Chapiro. — **Synthèse des copolymères greffés á partir des polymères ayant subi l'action des radiations ionisantes.**

Lorsque l'on irradie du polyéthylène en présence d'air on observe à côté de la réticulation du polymère la formation de ponts peroxydiques (*J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 246). Ces derniers ont été utilisés pour préparer des copolymères greffés. Pour cela des films de polyéthylène préalablement irradiés ont été chauffés à des températures variables dans un monomère vinylique (acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, vinylcarbazole). On a constaté que dans ces conditions les films croissent dans le milieu réactionnel jusqu'à des taux de greffage considérables (correspondant à un poids final supérieur à 100 fois le poids initial). Au cours de cette croissance, la forme extérieure des films reste conservée. On a étudié la cinétique de cette réaction à des températures comprises entre 25° et 192°. L'énergie d'activation de la réaction varie avec la température de greffage. On a trouvé pour le greffage de l'acrylonitrile E = 9,3 Kcal au-dessus de 109° et 17,4 Kcal en dessous de cette température, tandis que pour le méthacrylate de méthyle ces valeurs étaient respectivement égales à 8,6 Kcal et 16,2 Kcal au-dessus et en-dessous de 97°. Ce phénomène a été interprété en remarquant qu'en dessous de 100-110° le polyéthylène renferme des zones cristallines qui s'opposent à la diffusion libre du monomère et qu'il en résulte un terme additif dépendant de la température et correspondant à l'énergie d'activation de cette diffusion. Au-dessus de 110° les cristallites sont entièrement fondus et le monomère diffuse librement dans le polymère amorphe. A 25° la réaction de greffage est extrêmement lente ce qui permet de stocker le polymère pendant une durée très longue (de l'ordre d'une année) sans que l'on puisse noter une diminution de son activité pour le greffage.

La vitesse de greffage est également fonction des conditions de préirradiation. Cette vitesse croît linéairement avec le temps d'irradiation jusqu'à des doses totales de l'ordre de 10 mégarads environ et tend ensuite vers une valeur limite. Pour une dose donnée, la vitesse de greffage est d'autant plus élevée que l'intensité du rayonnement est plus petite. Si l'on rapporte les irradiations à une même unité de temps on trouve que la vitesse de greffage est proportionnelle à $I^{0,74}$, où I est l'intensité du rayonnement pendant la préirradiation. Cette dernière relation est interprétée par l'existence de deux réactions compétitives dans le polymère pendant l'irradiation à savoir : la réticulation et la formation de peroxydes. La deuxième réaction devient prépondérante aux faibles intensités car l'oxygène peut alors diffuser à l'intérieur du film de polymère pendant la durée de l'irradiation. On propose un mécanisme pour l'oxydation radiochimique du polyéthylène.

L. Dollé. — **Actions des rayonnements ionisants sur les gaz.**

La décomposition de H_2S et de N_2O sous l'effet du rayonnement α à été étudiée pour la première fois systématiquement par Wourzel [1]. Cet auteur avait déjà signalé le mode de décomposition simple de H_2S et celui, plutôt complexe, de N_2O, avec formation d'une quantité appréciable de NO_2. Plusieurs études de décomposition radiochimique et nombre de décompositions photochimiques de ces deux gaz ont suivi jusqu'à nos jours. Notamment Colmant [2] a repris les travaux de Wourzel sur l'hydrogène sulfuré, et y a apporté quelques corrections dans le calcul des rendements pendant que la décomposition du protoxyde d'azote a surtout été étudiée par Essex et ses collaborateurs [3]. Dans son récent article, Mund [4] fait la revue de ces études classiques et indique pour la décomposition de H_2S un rendement ionique voisin de 2, pour celle de N_2O un rendement ionique total de 2,47.

Nous avons étudié la décomposition des deux gaz sous l'influence du rayonnement γ en les irradiant à l'aide d'une source de 50 curies de ^{60}Co jusqu'à des doses totales dépassant $1,2.10^7 n$ pour H_2S et $2.10^7 n$ pour N_2O. De l'hydrogène sulfuré très pur est scellé dans des ampoules de verre pyrex soigneusement nettoyées et dégazées. Le volume de gaz au remplissage des ampoules est mesuré à l'aide d'une burette. Le protoxyde d'azote est pris sur un cylindre du commerce, et subit une purification soignée par condensations et vaporisations fractionnées. Pour éviter toute contamination avec de la vapeur de mercure, il est préférable d'introduire le gaz dans des ampoules jaugées, et d'en mesurer simplement la pression à l'aide d'un manomètre muni d'un piège à neige carbonique. Les ampoules ont un diamètre intérieur de 12 mm et une longueur de 12 à 13 cm.

Après leur irradiation, les ampoules sont ouvertes sous vide et les gaz de décomposition recueillis pour la mesure de leur volume et analyse après condensation de H_2S ou N_2O non décomposés.

L'hydrogène est le seul produit gazeux de décomposition de H_2S. Le nombre de molécules décomposées est égal au nombre de molécules de H_2 formé. La décomposition de H_2S progresse linéairement en fonction de l'énergie absorbée.

Le calcul du rendement G peut se faire à l'aide des énergies absorbées mesurées au dosimètre de sulfate ferreux dans l'hypothèse d'une chambre à parois de gaz et sans tenir compte de l'atténuation exponentielle du rayonnement en fonction de la distance à la source lors de la traversée du gaz contenu dans le tube. Puis une correction de parois, calculée pour une chambre intermédiaire entre la chambre à parois de gaz et une

cavité, qui tient compte de l'effet des électrons Compton provenant de la paroi de verre, et obtenue à l'aide des pouvoirs d'arrêt du pyrex et du gaz, y est apportée. Une autre correction qui tient compte de la différence entre l'intensité moyenne du rayonnement dans le dosimètre liquide et dans le gaz est ensuite calculée à l'aide des coefficients d'absorption massique. La somme des deux corrections est de 8 %. Le rendement ainsi obtenu pour la décomposition de H_2S sous rayon nement γ est :

G = 6,05 molécules décomposées pour 100 *e*V absorbés.

A l'aide du rendement ionique rapporté par Mund [4] et qui est voisin de 2 dans la décomposition par les particules α, un rendement $G \gtrsim 8$ serait calculé à l'aide de la valeur $W_{H_2S} = 23{,}4 \pm 0{,}6$ *e*V par paire d'ions actuellement indiquée dans la littérature.

La décomposition de N_2O montre une allure complexe. La quantité totale de $N_2 + O_2$ formés dans la décomposition a été mesurée, et la proportion de O_2 déterminée par combustion catalytique en présence d'un excès d'hydrogène. Le rapport N_2/O_2 n'est jamais égal à 2, mais, dès les débuts de la décomposition, largement supérieur. Ceci montre que NO_2 est formé dès les débuts de la réaction. Les quantités de NO_2 formé ont effectivement pu être mesurées de façon reproductible dans les tubes assez longuement irradiés.

Les proportions de $N_2 + O_2$ et de NO_2 dans les tubes après irradiation croissent linéairement dans un très large domaine de doses. Le calcul de la quantité de N_2O décomposé doit tenir compte de la double stoechiométrie de la réaction de décomposition et de celle de la formation de NO_2. Il est ainsi possible de calculer des quantités effectives de N_2 et O_2 qui mesurent la quantité de N_2O décomposé. Celle-ci croît linéairement avec l'énergie absorbée par le gaz dans tout le domaine des doses de rayonnement étudié.

Le rendement ainsi calculé et corrigé, pour une irradiation γ est :

G = 7,9 molécules décomposées pour 100 *e*V absorbées.

A l'aide du rendement ionique rapporté par Mund [4] d'après Essex [3] et qui serait 2,47 dans la décomposition par les particules α un rendement $G \gtrsim 8$ serait calculé à l'aide de la valeur $W_{N_2O} = 31{,}2$ *e*V par paire d'ions actuellement indiquée dans la littérature. L'accord entre cette valeur et celle trouvée dans le présent travail est excellent. Horteck et Dondes [5] cependant indiquent dans un article récent un rendement G = 12 pour la décomposition de N_2O par les rayons γ, les neutrons et les produits de fission.

Une explication de cette différence est actuellement cherchée. Notamment le rendement ionique rapporté par Mund ne semble pas être entièrement établi.

L'allure linéaire des courbes de décomposition de H_2S et N_2O montre que ces deux composés sont susceptibles de donner des dosimètres chimiques très aisés à employer pour la mesure de très fortes doses intégrées. Des études supplémentaires sont cependant nécessaires pour trouver les facteurs qui sont responsables du désaccord actuel entre les rendements trouvés avant que les deux systèmes puissent devenir des dosimètres absolus.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Wourzel. — *Le Radium*, 1929, **11**, 289 ; *J. Phys. Radium*, 1920, **1**, 77. 1921, **2**, 53.
(2) Colmant. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1932, **41**, 431.
(3) Williams Essex. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1153 ; 1954, **58**, 1.
(4) Mund. — *Action chimique et biologique des radiations* (collection dirigée par M. Haïssinsky), Masson 1956.
(5) Horteck et Dondes. — *Nucleonics*, 1956, **14**, 3, 66.

Séance du 11 juin 1857.

K. Sollner. — (*National Institute of Healt-Bethesda, Maryland, U.S.A.*) — **Quelques travaux récents sur les équilibres de membranes effectués avec des membranes d'une extrême sélectivité ionique,**

La sélectivité ionique des membranes dépend de leur nature électrochimique (et de leur porosité), les membranes les plus importantes à ce point de vue étant les échangeurs d'ions. Les membranes acides laissent passer préférentiellement les cations, alors que les membranes basiques sont perméables de façon préférentielle aux anions. La nature des ions compensateurs de leurs groupements acides et basiques est déterminée respectivement par les cations et anions présents dans les solutions baignant la membrane. Ces ions compensateurs se meuvent librement dans et à travers la membrane.

Récemment, des membranes à perméabilité sélective de très faible résistance et d'extrême sélectivité cationique et anionique ont été obtenues. Elles peuvent être préparées de différentes façons, par exemple en imprégnant les membranes collodion et plastiques de polyélectrolytes, tels que l'acide polystyrène sulfonique ou le bromure de poly-2-vinyl N-methyl-pyridinium. Comme l'ont montré des études de self-échange traceur, de telles membranes de perméabilité sélective séparent les ions appelés « perméables » et les ions désignés comme « imperméables » dans des rapports supérieurs à 1 000/1 une dans solution 0,1 N et à 20,000/1 dans une solution 0,01 N. Ces membranes se comportent donc électrométriquement dans des cellules de concentration comme des électrodes réversibles spécifiques pour les ions « perméables », les potentiels de concentration de membrane qui prennent naissance étant des potentiels du type Gibbs-Donnan, créé par l'équilibre à travers la membrane. En conséquence, les membranes perméables sélectivement aux cations peuvent être utilisées facilement et avec un haut degré de précision comme des membranes électrodes pour la détermination électrométrique des activités des ions alcalins et de l'ion ammonium. Les membranes perméables aux anions peuvent être employées pour la détermination des activités de nombreux anions, par exemple Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, acétate⁻, propionate⁻, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, NO_3^-, NO_2^-, etc..., pour lesquels on ne possède pas d'électrodes spécifiques classiques.

Les membranes sélectives se prêtant à l'étude des équilibres de membrane du type Gibbs-Donnan dans des systèmes dans lesquels les ions qui ne peuvent pas diffuser sont normalement des ions inorganiques, offrent la possibilité d'étudier les activités de plusieurs espèces co-existantes d'ions « perméables » dans des mélanges pour des domaines assez larges de concentrations. Les membranes à perméabilité sélective peuvent donc être aussi utilisées pour la détermination des activités de plusieurs espèces coexistantes d'ions « perméables » de la même charge.

La spécificité ionique des membranes à perméabilité sélective, leur possibilité de différencier des ions de même signe et des effets concomitants sont brièvement indiqués.

Industriellement, des essais à grande échelle sont faits pour utiliser les membranes à perméabilité sélective dans des appareils d'électrodialyses à plusieurs cellules pour déminéraliser l'eau, par exemple l'eau de mer en vue de son emploi par l'homme et dans l'industrie. Bien que techniquement possible, le coût de cette méthode n'est pas encore connu.

Séance du 12 juin 1957.

G.-M. SCHWAB. — *Professeur à l'Université de Munich.* — **Importance et limites du facteur électronique dans la catalyse de contact.**

Les chimistes restèrent longtemps sans comprendre comment une substance peut influencer la vitesse de réaction d'autres substances par sa simple présence dans une phase voisine. C'est par un juste pressentiment que SABATIER ou SCHÖNBEIN ont expliqué ce phénomène par la formation de combinaisons intermédiaires. On commença à s'en douter quand LANGMUIR mit l'accent sur l'importance de l'adsorption dans la catalyse. Ces doutes furent levés seulement quand TAYLOR reconnut et prouva l'action d'une adsorption spéciale, la chimisorption. On peut prévoir par la théorie ondulatoire qu'une telle adsorption produit un affaiblissement des valences dans les molécules réagissantes (London, Polanyi). Selon ces vues, il serait possible de choisir les catalyseurs convenables, connaissant les constantes relatives à l'interaction des électrons dans les liaisons chimiques et dans les corps solides. L'expérience nous a donné plus d'information que les théories électroniques. Avec un groupe d'alliages purement métalliques, les alliages de HUME-ROTHERY, une corrélation a été trouvée entre la réaction catalytique et la structure électronique. Selon le modèle corpusculaire, ces alliages possèdent des cations localisés et des électrons libres; selon le modèle des bandes ils contiennent une bande de valence et une bande de conductivité partiellement vide. Il se trouve que se sont les niveaux vides dans cette dernière bande qui accélèrent les hydrogénations et les déshydrogénations. Depuis peu de temps, on a trouvé en Angleterre que des niveaux inoccupés à l'intérieur des cations métalliques ont la même activité, et qu'il y a aussi des réactions pour lesquelles c'est une haute densité des électrons qui favorise la catalyse.

On peut donc diviser les réactions à catalyser en des réactions donatrices et acceptrices. Les hydrogénations, les déshydrogénations et d'ordinaire la combustion du monoxyde de carbone appartiennent aux premières, les réactions de l'azote de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène aux dernières. Ainsi on est parvenu à une image distincte de l'activation par transfert d'électrons, quoique le caractère plus ou moins polaire de la liaison chimisportive reste indéfini.

Pour étendre ces points de vue aux catalyseurs non métalliques, on se tourne d'abord vers les semiconducteurs. Ceux-ci peuvent être des conducteurs électroniques contenant des électrons libres à cause d'un défaut d'anions (oxyde de zinc) ou des conducteurs à trous positifs, contenant des défauts électroniques mobiles à cause d'un excès d'anions (oxyde de nickel). Du point de vue théorique, les conducteurs électroniques accéléreraient les réactions acceptrices et les conducteurs à trous les réactions donatrices. Pour contrôler cette hypothèse, on peut augmenter ou diminuer la conductivité d'un semiconducteur à volonté en ajoutant des additifs. Alors, en fait, on trouve qu'une amélioration de la conduction à trous est accompagnée par une amélioration de la catalyse des réactions donatrices, p.e. la combustion du monoxyde de carbone ou la décomposition du monoxyde d'azote, déterminée par la désorption de l'oxygène. D'autre part, avec l'oxyde de zinc, conducteur à électrons libres, l'oxygène est accepteur d'électrons, et, ici c'est l'augmentation des électrons négatifs qui favorise la combustion du monoxyde de carbone. La réactivité propre de l'oxyde de zinc se dégrade en même temps, parce que l'augmentation des électrons libres est accompagnée par une diminution des atomes de zinc diffusibles.

Les expériences sur la photocatalyse des semiconducteurs offrent un intérêt spécial. Ainsi, la déshydrogénation de l'alcool ou de l'acide formique sur l'oxyde de zinc n'est pas influencée par l'illumination, parce que la densité des niveaux inoccupées n'est pas sensiblement altéré par la lumière faible. Au contraire, la formation et la décomposition du peroxyde d'hydrogène ne sont possibles qu'à la lumière, ayant besoin d'électrons libérés. Avec les luminophores, cette réaction ne se fait pas, puisque les électrons ne parviennent pas à la bande de conductivité, mais sont attrapés dans les pièges.

Le germanium, le silicium et les combinaisons des éléments trivalents et pentavalents sont des semiconducteurs intrinsèques. La bande de valence et la bande de conductivité sont très voisines, de sorte qu'il y a en même temps des ions et des électrons libres. Par addition d'atomes pauvres en électrons, nous pouvons les convertir en conducteurs à trous, et par des atomes à beaucoup d'électrons nous parvenons à les rendre conducteurs à électrons. La technique des transitions est fondée sur ce principe. L'étude de ces conducteurs a eu des résultats importants pour la catalyse. Le même corps est un meilleur catalyseur pour les réactions donatrices quand il se trouve dans l'état de conductivité à trous que dans l'autre condition.

Il est évident sur la base de ces observations que l'activation chimique consiste dans une transition d'électrons de la molécule réagissante à la bande de conductivité du catalyseur ou inversement. Naturellement il se peut que, dans d'autres groupes de réactions, ce ne soit pas les électrons qui soient échangés pendant l'activation catalytique, mais peut-être des protons ou des groupes entiers d'atomes. Dans ces cas, les points de vue exposés ici ne sont plus applicables. En tout cas, dans un grand domaine de réactions catalytiques, la combinaison de la théorie électronique des corps solides et des liaisons moléculaires nous a aidé considérablement à éclaircir la vieille énigme de la catalyse, et quant au reste, on entrevoit maintenant les méthodes de recherche.

Séance du 24 juin 1957.

J.-J. TRILLAT. — **Étude par diffration électronique de la nitruration du nickel.**

En étudiant par diffraction électronique des films minces de nickel obtenus par évaporation thermique sous vide élevé et dont la structure est cubique à faces centrées, nous avons constaté qu'un bombardement ionique ménagé les transformait très rapidement en une variété hexagonale. Cette variété possède une maille hexagonale compacte $a = 2,66$ Å, $c = 4,32$ Å $c/a = 1,63$.

Toute la cinétique de la transformation peut être observée en opérant dans le corps même du diffractographe électronique; l'apparition de la variété hexagonale est progressive et est décelée dans tous ses détails par la méthode d'enregistrement continu.

Nous avons été amenés à entreprendre d'autres expériences qui nous ont conduit à la conclusion que la forme hexagonale observée serait due en réalité à la formation d'une solution solide d'insertion de formule approximative Ni_3N, dont J. H. JACK, R. BERNIER, LE CLERC et A. MICHEL ont signalé l'existence. Pour cela, on fait passer un courant de gaz ammoniac sur une préparation de Ni cubique à faces centrées obtenue par évaporation thermique sous vide; la préparation est maintenue dans le courant gazeux à des températures comprises entre 150 et 550° C. Après refroidissement, elle est examinée par diffraction électronique.

Pour des températures comprises entre 200 et 500° C, on

constate toujours l'apparition du réseau hexagonal précédemment décrit, dont les paramètres sont identiques à ceux indiqués par Bernier, Le Clerc et Michel pour Ni_3N.

Pour des températures inférieures à 200° C, on observe encore à 174° C la formation du réseau hexagonal, accompagné cette fois d'anneaux correspondant à un réseau cubique à faces centrées de maille $a = 3{,}72$ Å, donc nettement supérieure à celle du Nickel ordinaire ($a = 3{,}52$ Å). A 150° C, le réseau hexagonal n'apparaît plus, mais on obtient seulement le diagramme d'un réseau c.f.c. de maille intermédiaire $a = 3{,}62$ Å.

Il est donc vraisemblable que l'azote provenant du craquage de l'ammoniac pénètre progressivement par diffusion dans la maille du nickel, en provoquant une dilatation de la maille cubique jusqu'à une valeur limite ($a \doteq 3{,}72$ Å) pour laquelle l'arrangement hexagonal apparaît. Il n'est pas impossible, mais cela reste à vérifier, qu'on atteigne ainsi une structure du type NaCl en formant Ni_3N par un mécanisme analogue à celui qui préside à la formation de PdH.

Nous avons enfin étudié le comportement des films de nitrure hexagonal lorsqu'on les chauffe progressivement dans le diffractographe électronique sous un vide de 10^{-3} mm Hg. On observe alors la transformation inverse, c'est-à-dire la formation de Ni cubique, constatée également par Le Clerc et Michel.

Ces expériences montrent qu'il y a d'abord nitruration du Nickel dans le système cubique à faces centrées avant le passage en la phase haxagonale Ni_3N, qui admet à la limite un atome d'azote pour trois atomes de nickel. Ces résultats ont été vérifiés également par des enregistrements combinés qui permettent d'en fixer toutes les étapes.

A. Dognon et P. Suquet. — **Diffusion de la lumière par une suspension de grosses particules sélectivement absorbantes.**

On détermine le facteur de réflexion diffuse d'une suspension de particules colorées, en milieu transparent, en prenant comme point de départ la théorie de Schuster. On en a tiré une relation entre le coefficient d'absorption du pigment particulaire et le facteur de réflexion diffuse. On déduit, dans le cas du sang, les variations, constatées par l'expérience, de l'état d'agrégation des hématies.

N° 73. — CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE L'OXYDATION DE L'IODURE PAR L'OXYGÈNE DISSOUS

par J. SIGALLA (*) et C. HERBO

[*Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles.*]

(Manuscrit reçu le 31.5.57.*)*

SOMMAIRE

L'équation cinétique suivante a été vérifiée pour l'oxydation de l'iodure par l'oxygène :

$$v = k|O_2||I^-||H|^+$$

Un mécanisme par transferts bivalents a été proposé. Ce mécanisme comprend des « hypothèses essentielles » et des « hypothèses secondaires ». Les hypothèses essentielles sont bien établies sur l'expérience; les hypothèses secondaires sont conformes à l'idée qu'une réaction se compose d'actes élémentaires caractérisés chacun par un changement de structure aussi simple que possible.

INTRODUCTION

L'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous, $O_2 + 6I^- + 4H^+ = 3I_3^- + 2H_2O$, est catalysée par les ions cuivriques et les nitrites (1) elle est activée par la lumière (1) et elle est induite par de nombreux oxydants (2) tels les ions ferriques, le persulfate et le pervanadyle. L'objet de ce travail est d'étudier la cinétique et le mécanisme de cette réaction à l'abri de la lumière et en l'absence de catalyseur et d'inducteur.

L'étude cinétique se heurte à des difficultés pratiques qui sont les suivantes. Le cours de la réaction est très sensible à la lumière et à la présence d'impuretés. L'effet de celle-là est tellement important qu'il est très difficile d'observer les phénomènes sans altérer leur cours. L'iode est volatil, même en présence d'un excès d'iodure. Comme la réaction est lente la vitesse d'évaporation de l'iode peut être du même ordre de grandeur que sa vitesse de production. L'oxygène est un gaz peu soluble dans l'eau. A grande concentration en électrolyte sa solubilité est variable (3, 4, 5) et mal connue. Or la lenteur de la réaction impose des expériences en solutions concentrées d'acide et d'iodure. D'autre part, si l'on veut accélérer le processus en augmentant la teneur en oxygène par barbotage on exalte l'évaporation de l'iode. Les techniques décrites plus loin permettent de surmonter ces difficultés.

La méthode différencielle des vitesses constantes et la détermination des ordres.

Au cours d'une étude cinétique en solution les ordres se déterminent en général par intégration, le plus souvent à l'aide de la méthode d'isolation d'Harcourt et Esson. Nous avons trouvé avantage à déterminer les ordres par une méthode différencielle dont le principe est le suivant. Considérons une réaction dont le produit final est susceptible de dosage par une technique d'analyse spécifique, sensible et précise. Si la réaction est lente on pourra mesurer sa vitesse alors que son degré d'avancement est négligeable. Dans ces conditions, les concentrations initiales demeurant pratiquement constantes au cours d'une expérience, la concentration mesurée du produit final est une fonction linéaire du temps et la vitesse est constante (abstraction faite du cas exceptionnel d'une réaction autocatalytique) : c'est la vitesse initiale de réaction. On peut alors établir les ordres en comparant ces vitesses à concentrations initiales variables. En pratique, la technique analytique qui répond aux conditions requises est l'absorptiométrie. L'un de nous (6) a utilisé cette méthode pour établir l'équation cinétique d'un grand nombre de réactions.

Au cours de cette étude, les ordres par rapport à l'iodure et aux ions hydrogène ont été déterminés par cette méthode de vitesses constantes. L'ordre par rapport à l'oxygène a été déterminé par la méthode d'isolation, à concentration constante en

(*) Cette étude fait partie de la thèse de doctorat de J. Sigalla (1955).

I^- et H^+. L'avancement de la réaction a été suivi par dosage absorptiométrique de I_3^-. Le principe de la méthode analytique utilisée a fait l'objet d'une communication antérieure ([7]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des essais préliminaires ont montré que la réalisation des expériences doit s'entourer de certaines précautions. *Quand celles-ci ne sont pas strictement observées, les résultats sont erratiques.* En voici l'énumération : 1) Les expériences doivent être effectuées dans l'obscurité complète. 2) La portion de solution examinée à la lumière du spectrophotomètre doit être rejetée suite à la mesure. L'expérience a montré que si l'avancement de la réaction photochimique induite par un seul examen est négligeable il n'en va pas de même lorsque l'opération se répète. 3) Les récipients dans lesquels la réaction évolue doivent être bouchés. On peut, au cours d'un essai ouvrir le récipient une dizaine de fois en vue de prélèvements rapides. 4) La teneur en électrolyte doit être aussi petite que possible, l'acide étant en excès par rapport à l'iodure (*). D'autre part, l'étude préliminaire a montré que la vitesse est indépendante du rapport surface-volume. La réaction est donc homogène et il n'y a pas de précautions à prendre à cet égard. Les essais sont effectués par deux procédures différentes suivant que les ordres se déterminent par la méthode des vitesses constantes (procédure I) ou par la méthode d'isolation (procédure II). Dans tous les cas les solutions sont préparées à partir d'eau redistillée sur permanganate alcalin et distillée une troisième fois pour éliminer les traces de permanganate qui auraient pu être entraînées mécaniquement. Des produits « pour analyse » sont utilisés, leur pureté ayant été mise à l'épreuve. Les absorptions sont mesurées au spectrophotomètre Beckman B. Le rapport de $|I_2Cl^-|$ à $|I_3^-|$ est toujours inférieur à 10^{-2}. Avant d'être mélangés, les réactifs sont amenés à l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique par agitation dans un thermostat réglé à la température des expériences. Le chronomètre est déclenché au moment du mélange des réactifs. Avant ce mélange et après la mise au trait du dernier réactif dans une pipette, le laboratoire est plongé dans l'obscurité complète. Seule une lampe Philips jaune pour développement photographique 115 V. G TYP. PF 723 B/66 éclaire le cadran de lecture du spectrophotomètre Nous avons vérifié attentivement que cet éclairage, suffisant par ailleurs aux opérations de prélèvement et de transvasement, n'affecte pas le cours de la réaction. Suite au mélange des réactifs, la procédure I diffère de la procédure II. Procédure I : le mélange réactionnel est transvasé dans un vase d'erlenmeyer bouché à l'émeri qui est agité d'un mouvement circulaire dans un thermostat réglé à 25° ±0,1; à des temps connus, une portion de la solution est prélevée et transvasée dans une cuvette de 1 cm d'épaisseur; la quantité de I_3^- déjà produite est immédiatement mesurée au spectrophotomètre à 350 mμ; la durée totale d'une expérience est de l'ordre de 100 mn. Dans ces conditions expérimentales, les concentrations de l'oxygène, de l'iodure et des ions hydrogène restent pratiquement invariantes dans le temps. Procédure II : le mélange réactionnel est

TABLEAU I

Concentrations exprimées en ions grammes litre^{-1}, temps en minutes.

N°	$\|H^+\|$	$\|I^-\|$	$d\|I_3^-\|10^6$	dt	$v.10^8$	$10^6\, v\, \|H^+\|^{-1}\|I^-\|^{-1}$
1	0,214	0,038	1,4	71	2,0	2,5
2	0,427	0,038	2,8	74	3,6	2,2
3	0,490	0,038	4,0	76	5,2	2,7
4	0,214	0,188	4,8	56	8,4	2,1
5 *x*	0,484	0,094	6,0	70	8,4	1,9
6	0,214	0,188	6,6	76	8,8	2,2
7 *x*	0,484	0,094	6,4	70	9,2	2,0
8	0,490	0,094	7,8	80	9,6	2,1
9	0,490	0,094	8,8	86	10	2,2
10	0,427	0,188	14,1	91	16	1,9
11	0,490	0,188	11,1	60	19	2,0
12 *x*	0,484	0,188	10,9	55	20	2,2
13	0,523	0,200	18,1	89	20	1,9
14	0,523	0,200	18,5	87	21	2,1
15	0,490	0,225	15,1	65	23	2,1
16	0,641	0,188	15,1	61	25	2,0
17 *x*	0,484	0,376	11,7	36	33	1,8
18	0,865	0,188	20,7	59	35	2,1
19	0,865	0,188	20,9	60	35	2,1

(*) La solubilité de l'oxygène est beaucoup plus sensible à des variations en concentration de KI qu'à des variations en HCl (3, 4).

transvasé rapidement dans une série de tubes cylindriques bouchés à l'émeri que l'on remplit complètement avec la solution; l'ensemble est plongé dans un thermostat réglé à 40° ± 0,1; les tubes ont un diamètre moyen de 1,77 cm, les fluctuations autour de la moyenne introduisent une erreur négligeable; à des temps connus l'un des tubes est observé au spectrophotomètre puis abandonné à la lumière; la quantité de I_3^- produite est une mesure de l'appauvrissement en oxygène du mélange réactionnel; suivant son importance, l'absorption est mesurée à 375, 410 ou 425 mμ, des étalonnages analytiques aux trois longueurs d'onde ayant été établis au préalable; la concentration initiale de l'oxygène est déterminée par mesure d'absorption après exposition prolongée de tous les tubes à la lumière. Dans ces conditions les concentrations de l'iodure et des ions hydrogène sont invariantes dans le temps tandis que la teneur en oxygène ne cesse de décroître et finit par s'annuler. Les résultats des expériences effectuées par la procédure I sont résumés au tableau I.

Les essais marqués x sont réalisés à partir de NaI et de $HClO_4$, les autres à partir de KI et HCl. NaCl en concentration 0,214 M/l est présent en solution lors de l'essai 5. La figure 1 illustre le détail de quelques expériences typiques, n°s 1, 2, 4, 6, 10, 16, 18, 19. Les vitesses se calculent à partir des deux points les plus écartés sur les droites expérimentales. On remarque que les droites ne passent pas par l'origine. Cette anomalie pourrait être attribuée à une autoxydation induite par une impureté des réactifs. Comme le phénomène est accompli à l'instant initial, il ne gêne pas les mesures de vitesses.

Les résultats des essais effectués par la procédure II à partir de KI et de HCl, figurent au tableau II. La concentration instantanée en oxygène est égale à la demi différence entre la concentration de I_3^- au temps infini et la concentration instantanée de cette particule.

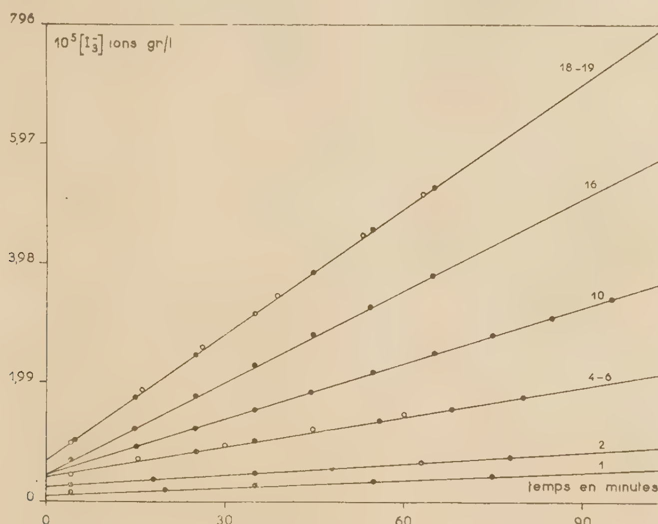


Fig. 1.

Conclusions des expériences.

Comme les solutions préparées à partir de sels différents ont un comportement cinétique identique, il est établi que des impuretés n'ont pas altéré les résultats de nos mesures. *Ainsi, l'existence d'une réaction non catalysée est démontrée.*

Comme l'addition de chlorure de sodium n'affecte pas la vitesse, il apparaît que des variations de force

TABLEAU II

$|H^+| = 0,991$ $|I^-| = 0,273$.

		t	30	90	150	210	270	330	390	450	∞
n° 1 ...	$\|I_3^-\|$	10^5	4,46	11,3	17,1	21,6	24,8	28,2	30,4	32,1	39,1
	$\|O_2\|$	10^5	17,3	13,9	11,0	8,8	7,2	5,5	4,4	3,5	0
		t	60	120	180	240	300	360	420	—	∞
n° 2 ...	$\|I_3^-\|$	10^5	7,83	13,9	18,8	23,3	26,6	29,2	31,1	—	39,1
	$\|O_2\|$	10^5	15,7	12,6	10,2	7,9	6,3	5,0	4,0	—	0

ionique n'exercent pas d'effet cinétique dans le domaine de concentrations investigées.

Lors des essais résumés au tableau I, la concentration de l'acide a varié dans un rapport de 1 à 4, celle de l'iodure dans un rapport de 1 à 10. Les grandeurs qui figurent dans la dernière colonne de ce tableau montrent que *l'ordre de la réaction par rapport aux concentrations en iodure et en ions hydrogène est un.*

L'ordre par rapport à l'oxygène est vérifié par intégration. Le logarithme de la concentration en oxygène, calculé à partir des résultats figurant au tableau II est une fonction linéaire du temps, comme le montre la figure 2. Il est donc établi que *l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène est un.* Il a été vérifié que les résultats permettent d'exclure nettement l'hypothèse d'un ordre 1/2 ou 3/2.

Comme les précautions expérimentlaes qui s'imposent lors de l'étude de cette réaction n'ont pas été respectées au cours de ces travaux, nous pensons que leurs résultats sont entachés d'erreur. Ce point de vue a fait l'objet d'un exposé critique détaillé [6].

MÉCANISME DE LA RÉACTION

Tout mécanisme d'oxydo-réduction comprend des hypothèses essentielles et des hypothèses secondaires. Les premières concernent les changements du nombre d'oxydation des éléments participant au processus et les recombinaisons de radicaux libres. Les secondes concernent les équilibres acido basiques et les réactions de complexion. Les données de l'expérience permettent souvent d'établir la validité des

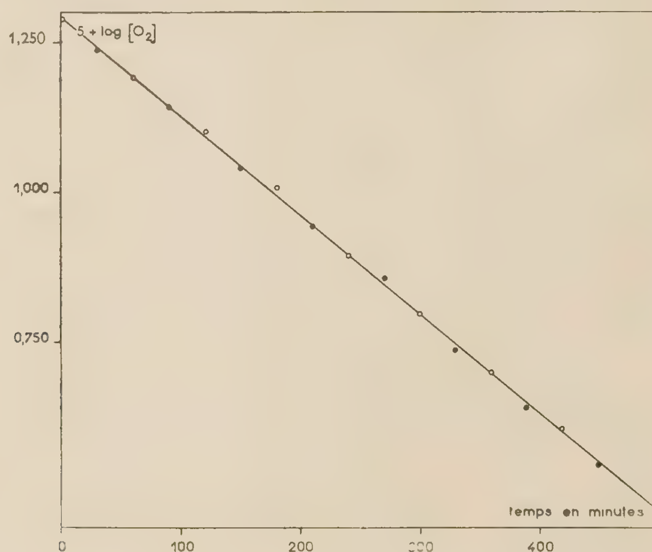


Fig. 2.

L'examen des figures 1 et 2 indique que la réaction n'est pas autocatalytique. *L'ordre par rapport à l'iode est zéro.*

Ces conclusions se résument par l'équation cinétique suivante :

$$\frac{d}{dt}|I_3^-| = k|O_2||I^-||H^+|$$

$$k^{25°} = 8{,}0 \, . \, 10^{-3}$$

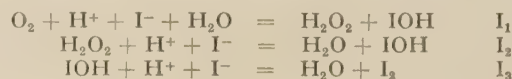
Notice bibliographique.

Trois groupes de travaux [1, 8, 9]; [10, 11, 12]; [13], ont étudié la cinétique de l'oxydation thermique de l'iodure par l'oxygène. Leurs conclusions sont mutuellement contradictoires et incompatibles avec les nôtres.

hypothèses essentielles alors qu'elles ne permettent qu'exceptionnellement de départager diverses hypothèses secondaires.

L'équation cinétique observée suggère deux mécanismes différant par leurs hypothèses essentielles. Le premier se caractérise par des transferts bivalents et l'absence de formation transitoire de radicaux libres. Le second au contraire ne comprend que des transferts monovalents. Voici les deux mécanismes. (*)

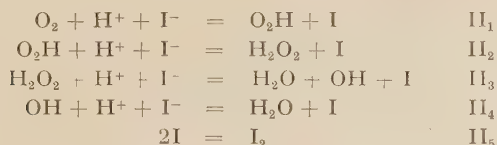
Mécanisme par transferts bivalents (Mécanisme I) :



$$O_2 + H^+ + I^- + H_2O = H_2O_2 + IOH \qquad I_1$$
$$H_2O_2 + H^+ + I^- = H_2O + IOH \qquad I_2$$
$$IOH + H^+ + I^- = H_2O + I_3 \qquad I_3$$

(*) Nous utilisons le signe = pour décrire des équations stoechiométriques globales ou partielles. Le signe $\rightleftarrows$ est réservé aux mécanismes détaillés en actes élémentaires.

Mécanisme par transferts monovalents (Mécanisme II) :



$$O_2 + H^+ + I^- = O_2H + I \qquad II_1$$
$$O_2H + H^+ + I^- = H_2O_2 + I \qquad II_2$$
$$H_2O_2 + H^+ + I^- = H_2O + OH + I \qquad II_3$$
$$OH + H^+ + I^- = H_2O + I \qquad II_4$$
$$2I = I_2 \qquad II_5$$

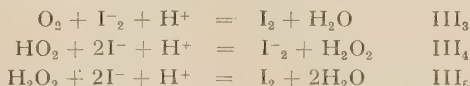
Le mécanisme I comprend le schéma de l'oxydation de l'iodure par l'eau oxygénée proposée par Bray [14] et adopté par Taube [15] et Baxendale [16]. Le mécanisme II, conforme à la théorie de l'échange univalent obligatoire [17, 18, 19, 20] comprend le mécanisme avancé par Weiss [21] pour cette même réaction. En admettant que le régime est stationnaire et que l'étape I_1 ou II_1 est déterminante on retrouve dans les deux cas l'équation cinétique empirique.

Il est possible de départager ces deux mécanismes hypothétiques en se référant à l'important travail de Ramsey et Boyer [2] relatif à l'oxydation de l'iodure par l'oxygène induite par le pervanadyle. Proposé au terme d'une longue étude [22, 23, 24], ce mécanisme figure à notre avis parmi ceux qui sont le mieux établi. On ne pourrait récuser ses hypothèses essentielles sans mettre en doute ses fondements expérimentaux. Comme le pervanadyle oxyde l'iodure avec transfert d'un électron il y a formation transitoire d'iode atomique (*) conformément au schéma suivant :



$$V(OH)^+_4 + 2I^- + 2H^+ = VO^{2+} + I^-_2 + 3H_2O \qquad III_1$$
$$2I^-_2 = I^-_3 + I^- \qquad III_2$$

Avant de disparaître dans la réaction de recombinaison III_2 l'iode atomique induit la réduction de l'oxygène en propageant des chaînes :



$$O_2 + I^-_2 + H^+ = I_2 + H_2O \qquad III_3$$
$$HO_2 + 2I^- + H^+ = I^-_2 + H_2O_2 \qquad III_4$$
$$H_2O_2 + 2I^- + H^+ = I_2 + 2H_2O \qquad III_5$$

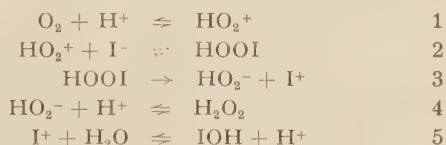
Le travail de Ramsey et Boyer montre que si l'oxydation thermique de l'iodure obéissait *en l'absence d'inducteur* à la théorie de l'échange univalent obligatoire elle ne se ferait pas comme l'indique la séquence ouverte du mécanisme II. Ce serait *nécessairement* une réaction en chaînes comportant un acte d'initiation, la chaîne proprement dite (III_3, III_4 et III_5) et l'acte de rupture III_2. L'initiation devrait produire de l'iode atomique par oxydation de l'iodure. Comme il est établi que dans les conditions de nos expériences le cours des phénomènes n'est pas influencé par des impuretés, le seul oxydant à venir en ligne de compte est l'oxygène. Cette initiation ne pourrait donc être que l'étape II_1. Le calcul montre qu'avec une telle initiation, la chaîne et la rupture de Boyer et Ramsey, la cinétique de la réaction se conformerait à l'équation suivante :

$$v = k\,O_2^{\frac{3}{2}}\,I^{\frac{1}{2}}\,H^{+\frac{3}{2}}$$

L'ordre par rapport à l'oxygène étant 1, il est exclu que la réaction procède par le mécanisme en chaînes. Comme l'apparition transitoire de radicaux libres initierait nécessairement des chaînes identiques à celles de Boyer et Ramsey, il est établi, grâce à la confrontation des résultats de ces auteurs avec les nôtres, que l'oxydation de l'iodure par l'oxygène en l'absence de catalyseur, d'inducteur ou de lumière, se fait sans formation transitoire de radicaux libres. *Seul le mécanisme par transfert bivalents est compatible avec l'expérience.*

Pour ce qui est de l'oxydation de l'iodure par l'eau oxygénée, les idées de Bray [14], Taube [15] et Baxendale [16] doivent être retenues aux dépens des mécanismes proposés par Weiss [21], Abel [25, 26, 27], Uri [28] et Morgan [29].

Le mécanisme I étant admis, il est intéressant de s'en faire une représentation plus détaillée par le jeu des hypothèses secondaires. Voici à titre d'exemple ce que l'on pourrait proposer pour la première étape :



$$O_2 + H^+ \rightleftharpoons HO_2^+ \qquad 1$$
$$HO_2^+ + I^- \rightleftharpoons HOOI \qquad 2$$
$$HOOI \rightarrow HO_2^- + I^+ \qquad 3$$
$$HO_2^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad 4$$
$$I^+ + H_2O \rightleftharpoons IOH + H^+ \qquad 5$$

L'acte élémentaire (3) détermine la vitesse du processus global. Les réactions 1, 2, 4 et 5 sont constamment à l'équilibre. Chaque acte élémentaire est simple, conformément aux idées admises [30]. Ce mécanisme détaillé est inspiré par les idées d'Armstrong et Kekule [31] suivant lesquelles l'essentiel d'une réaction est un déplacement d'électrons au sein d'un complexe additif. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de décider si le peroxyde IOOH (isomère de l'acide iodeux) est un complexe critique ou un intermédiaire labile doué d'existence réelle; toutefois une analogie avec les réactions halogénates — halogénures [32, 33, 34, 35] incite à pencher vers la seconde hypothèse. Remarquons que ce peroxyde est l'analogue de ClOOH dont l'existence a été établie par Connick [36]. Il va de soi que l'on peut imaginer d'autres mécanismes détaillés

(*) La particule I^-_2 est l'iode atomique associé à l'ion I^-. En écriture valencielle, la réaction inductrice de Ramsey et Boyer est la suivante :



$$V^{+5} + I^{-1} = V^{+4} + I^0$$
$$2I^0 = I_2$$

conformes aux hypothèses essentielles, par exemple :



$$H^+ + I^- \rightleftharpoons HI$$



$$HI + O_2 \rightleftharpoons HOOI, \text{ etc.}$$

L'expérience ne permet pas de départager ces différentes hypothéses secondaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Plotnikow. — *Z. Physik. Chem.*, 1907, **58**, 214.
(2) M.H. Boyer et J.B. Ramsey. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3 802.
(3) G. Geffcken. — *Z. Physik. Chem.*, 1904, **49**, 257.
(4) C.G. Mac Arthur. — *J. Phys. Chem.*, 1916, **20**, 495.
(5) A.E. Markham et K.A. Kobe. — *Chem. Rev.*, 1941, **28**, 519.
(6) J. Sigalla. — Thèse, Bruxelles 1955.
(7) C. Herbo et J. Sigalla. — *Anal. Chim. Acta*, 1957, **17**, 199.
(8) J. Plotnikow. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, **64**, 215.
(9) J. Plotnikow. — *Z. Physik. Chem.*, 1924, **111**, 171.
(10) C. Winther. — *Z. Physik. chem.*, 1924, **108**, 236.
(11) C. Winther. — *Z. Physik. Chem.*, 1924, **113**, 275.
(12) C. Winther. — *Z. Physik. Chem.*, 1929, **133**, 314.
(13) A. Berthoud et G. Nicolet. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 163.
(14) W.C. Bray. — *Z. Physik. Chem.*, 1906, **54**, 463.
(15) H. Taube. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**. 161.
(16) J.H. Baxendale. — *Advances in Catalysis*, 1952, **4**, 31.
(17) F. Haber et J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.*, (London), 1934, **A 147**, 332.
(18) J. Weiss. — *Naturwissenschaften*, 1935, **23**, 64.
(19) L. Michaelis et M.P. Schubert. — *Chem. Rev.*, 1938, **22**, 437.
(20) L. Michaelis. — *Biol. Bull.*, 1949, **96**, 293.
(21) J. Weiss. — *Ann. Rep. on Progress Chem.*, 1947, **44**, 60.
(22) W.C. Bray et J.B. Ramsey. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2 279.
(23) J.B. Ramsey, R. Sugimoto et H. de Vorkin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3 480.
(24) J.B. Ramsey, E.L. Colichman et L.C. Pack. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1 965.
(25) E. Abel. — *Monatsh. Chem.*, 1948, **79**, 178.
(26) E. Abel. — *Monatsh. Chem.*, 1952, **83**, 818.
(27) E. Abel. — *Monatsh. Chem.*, 1954, **85**, 722.
(28) N. Uni. — *Chem. Rev.*, 1952, **50**, 375.
(29) K.J. Morgan. — *Quat. Rev.*, 1954, **8**, 123.
(30) C.N. Hinshelwood. — *Journ. Chem. Soc.*, 1947, 694
(31) J.W. Mellor. — *Chemical Statics and Dynamics*, Longmanns Green, London, 1904, p. 316.
(32) W.C. Bray. — *J. Am., Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3 580.
(33) W.C. Bray. — *Chem. Rev.*, 1932, **10**, 166.
(34) A. Skrabal. — *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 243.
(35) A. Skrabal et H. Schreiner. — *Monatsh. Chem.* 1935, **65**, 213.
(36) R.E. Connick. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1 509.

N° 74. — DÉGRADATION RADIOCHIMIQUE DES HAUTS POLYMÈRES EN SOLUTION

II. — Étude de la dégradation par les rayons γ et des effets prolongés dans le système polystyrolène-chloroforme-air.

PREMIÈRE PARTIE

par J. DURUP

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

(Manuscrit reçu le 4.6.57.*)*

SOMMAIRE

On étudie viscosimétriquement la dégradation de solutions diluées de polystyrolène dans le chloroforme sous l'action des rayons γ du cobalt-60, en absence et en présence d'air. La dégradation radiochimique en absence d'air se réduit à l'effet direct des rayonnements sur le polymère dissous. En présence d'air, l'effet prédominant est la dégradation oxydante initiée par les radicaux libres formés dans le solvant. On calcule les rendements radiochimiques de ces réactions.

Cette étude fait suite aux travaux entrepris sur la dégradation de solutions diluées aérées de polystyrolène dans le chloroforme, sous l'action des rayons γ du cobalt 60, à température ordinaire (1).

La dégradation est mesurée par la décroissance de la viscosité de la solution au cours de l'irradiation; les échantillons sont irradiés directement dans des viscosimètres renversables. Le nombre de coupures des chaînes est déduit de la viscosité relative à partir de relations (2) établies dans l'hypothèse de coupures au hasard *non suivies* de dépolymérisation.

Cette hypothèse, confirmée à postériori par les résultats portant sur des échantillons de poids moléculaires différents (1) s'appuie sur le fait que la dépolymérisation proprement dite (réaction inverse de la polymérisation) du polystyrolène ne s'observe jamais à température ordinaire (3).

En effet, la décomposition d'un macroradical avec élimination de monomère exige une énergie d'activation (égale à la somme de la chaleur de polymérisation et de l'énergie d'activation de polymérisation) qui atteint 42 à 44 kcal/mole (3) pour le polystyrolène.

Une deuxième hypothèse préalable est l'absence de phénomènes de réticulation, ceux-ci n'apparaissant qu'à des concentrations plus élevées que celles où nous opérons (4). Comme nous le verrons plus loin, il n'apparaît pas dans le domaine étudié (0,7 à 2.10^{-2} g/cm^3) d'effet de concentration imputable à la réticulation.

On suppose enfin que la variation de la viscosité est due uniquement à une variation des longueurs de chaîne et non à une modification de la nature chimique du polymère.

PRODUITS

Le polystyrolène utilisé dans la plupart des expériences est un polymère non fractionné préparé par polymérisation thermique en masse à 40 °C; sa masse moléculaire moyenne en nombre, calculée d'après la viscosité de la solution chloroformique à l'aide de la formule donnée par OTH et DESREUX (5) est de 500 000.

Le chloroforme utilisé est :

1° Du chloroforme MERCK pur pour analyses lavé 10 fois avec un volume égal d'eau distillée et séché sur Cl_2Ca. Ce chloroforme, désigné dans la suite comme chloroforme A, entièrement débarrassé (6) de l'éthanol utilisé comme stabilisateur, s'oxyde rapidement.

2° Du chloroforme MERCK pur pour analyses non traité ou du chloroforme TOUZART et MATIGNON ou BILLAULT distillé deux fois. Ce chloroforme, qui contient des quantités variables (de l'ordre de 1 %) d'éthanol, se conserve longtemps à l'obscurité. La viscosité des solutions de polystyrolène dans ce chloroforme est stable pendant des mois. Néanmoins, le soluté s'oxyde lentement ; en effet, si on évapore le solvant et redissout le polymère dans du chloroforme A, la viscosité décroît progressivement jusqu'à un palier, ce qui montre qu'il s'est formé

sur le polymère des groupements peroxydiques latéraux qui sont attaqués par les produits d'oxydation du chloroforme, avec rupture de la chaîne macromoléculaire.

Le chloroforme contenant de l'éthanol sera désigné sous le nom de chloroforme B.

RÉSULTATS

1. — Dégradation par les rayons γ en présence d'air.

Dans un précédent travail (1), il avait été établi que, pour une même dose reçue, le nombre de coupures par chaîne est pratiquement indépendant de la concentration (étudiée de 7.10^{-3} à 2.10^{-2} g/cm³) et proportionnel à la masse moléculaire initiale. Autrement dit, le nombre de coupures absolu est proportionnel au nombre de chaînons élémentaires contenus dans l'unité de volume. On vérifie ainsi à posteriori que la dilution est suffisante pour que les effets de réticulation ne se présentent pas.

La figure 1 donne deux courbes typiques représentant le nombre de coupures par chaîne initiale, x, en fonction de la durée d'irradiation (c : concentration du polymère; I : intensité d'irradiation en roentgens par minute). Les intensités d'irradiation indiquées sont fondées sur la dosimétrie au sulfate ferreux, avec $G_{Fe^{+++}}$ = 15,5 molécules par 100 eV.

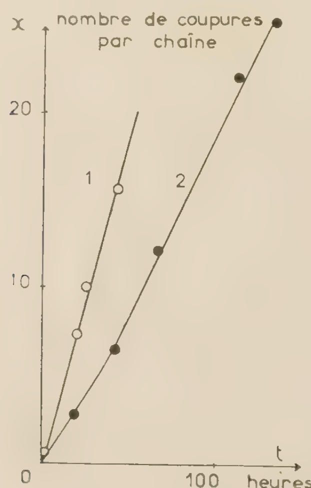


Fig. 1. — Irradiation de solutions de polystyrolène dans le chloroforme en présence d'air ($c = 1{,}0.10^{-2}$ g/cm³).
Courbe 1 : chloroforme A, I = 68 r/mn.
Courbe 2 : chloroforme B, I = 71 r/mn.

Les résultats observés montrent dans l'ensemble que la dégradation radiochimique du polystyrolène en solution en présence d'air se rapproche de la dégradation oxydante catalytique et photochimique dont une revue détaillée a été faite par Jellinek (3).

Les courbes sont volontairement limitées à des dégradations de 15 à 20 coupures par chaîne. Au delà, les résultats sont peu reproductibles et sujets à caution, par suite de l'appauvrissement en oxygène joint à la variation de la viscosité du solvant irradié, à la formation de groupements polaires sur le polymère etc...

La figure 1 montre que la dégradation présente dans certaines conditions une période d'induction précédant la partie linéaire observée dans tous les cas; cette période d'induction apparaît quand l'intensité d'irradiation est faible (inférieure à 30 r/mn) et, quelle que soit l'intensité, dans les expériences effectuées avec le chloroforme B. Les courbes présentant une période d'induction ont une pente initiale non nulle, v_i.

La période d'induction observée à intensité élevée avec le chloroforme B augmente avec la durée de conservation de la solution; elle disparaît si la solution a subi au préalable une irradiation en absence d'air; par contre, elle devient beaucoup plus longue si la solution, après une première irradiation à l'air, a été maintenue plusieurs mois à l'obscurité à température ordinaire avant d'être à nouveau irradiée. Cette période d'induction est donc due à un produit d'autoxydation du polystyrolène facilement détruit par l'action des rayons γ en absence d'air. La production d'inhibiteurs dans la dégradation oxydante du polystyrolène a été observée par Votinov et coll. (7), puis par Jellinek (8). Celui-ci admet que l'inhibiteur est le benzaldéhyde.

Pour une série d'expériences effectuées avec la même solution de polystyrolène dans le chloroforme B, la variation de v_i avec l'intensité d'irradiation I est représentée sur le tableau I; on voit que v_i est pratiquement proportionnelle à I excepté à faible intensité.

TABLEAU I

Vitesse initiale de dégradation en fonction de l'intensité (I en r/mn, v_i en coupures par chaîne initiale et par minute; chloroforme B, $c = 1{,}0.10^{-2}$ g/cm³).

I	v_i	v_i/I
2,0	$6{,}7.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-5}$
9,1	$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}8.10^{-5}$
42,5	$1{,}2.10^{-3}$	$2{,}8.10^{-5}$
70,8	$1{,}5.10^{-3}$	$2{,}1.10^{-5}$
237	$5{,}4.10^{-3}$	$2{,}3.10^{-5}$
368	$9{,}0.10^{-3}$	$2{,}4.10^{-5}$

La partie principale des courbes de la figure 1 est linéaire. Sa pente, v_m, ne dépend pas de la durée

de conservation de la solution, ni du fait qu'elle ait été irradiée au préalable ou non. La variation de v_m avec l'intensité est représentée sur le tableau II; on voit que v_m varie comme v_i, proportionnellement à I excepté à faible intensité (< 40 r/mn) où on pourrait l'exprimer par la somme de deux termes respectivement en I et $I^{1/2}$.

TABLEAU II

Vitesse maximum de dégradation en fonction de l'intensité (I en r/mn, v_m en coupures par chaîne initiale et par minute, $c = 1,0.10^{-2}$ g/cm³).

I	Chloroforme B		Chloroforme A	
	v_m	v_m/I	v_m	v_m/I
2,0	$1,9 .10^{-4}$	$9,4.10^{-5}$		
7,9	$5,7 .10^{-4}$	$7,2.10^{-5}$	$1,5.10^{-3}$	$1,9.10^{-4}$
40,0			$4,8.10^{-3}$	$1,2.10^{-4}$
41,4	$2,4 .10^{-3}$	$5,8.10^{-5}$		
68,2			$7,1.10^{-3}$	$1,0.10^{-4}$
73,0	$3,3 .10^{-3}$	$4,5.10^{-5}$		
73,4	$3,4 .10^{-3}$	$4,6.10^{-5}$		
234	$1,09.10^{-2}$	$4,7.10^{-5}$ (*)		

(*) Nos travaux antérieurs indiquaient un abaissement de v_m/I aux intensités supérieures à 200 r/mn (référence (1), fig. 2). Cet effet était dû à l'appauvrissement en oxygène de la solution irradiée.

La vitesse de dégradation v_m varie beaucoup avec la pureté du solvant. Ainsi le chloroforme Merck pur pour analyses non traité donne un rendement 10 fois plus faible que le chloroforme A. Le chloroforme purifié par deux distillations donne un rendement intermédiaire.

Cette variation aurait pu être due à une modification du rendement radiochimique en radicaux libres G du chloroforme (nombre de radicaux libres formés pour 100 eV absorbés); en effet, certaines impuretés telles que le benzène sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes de transfert d'énergie qui modifient le G ([9]). Vérification a été faite par la mesure de la décoloration d'une solution chloroformique de 1,1-diphényl 2-picrylhydrazyle (DPPH) au cours de l'irradiation. Ce radical libre stable se fixe quantitativement sur les radicaux libres formés par irradiation ([10]). Or la vitesse de décoloration du DPPH dans les chloroformes A et B est rigoureusement identique.

La cause des variations de v_m avec la pureté du chloroforme ne doit donc pas être recherchée au niveau de l'acte primaire radiochimique, mais plutôt dans la présence de substances agissant sur un processus de dégradation oxydante initié par des radicaux libres. Parmi les impuretés initialement présentes, l'acide chlorhydrique et le phosgène, produits d'oxydation du chloroforme, ne se trouvent en grande quantité que dans le chloroforme A. On peut donc se demander si ces corps n'accélèrent pas la réaction.

Toutefois, si le phosgène était un accélérateur, son accumulation au cours de l'irradiation, proportionnelle à la dose administrée ([11]), conduirait à une accélération régulière de la vitesse de dégradation, ce qui n'est pas le cas. Il en serait de même pour l'acide chlorhydrique. Or l'expérience a montré que l'irradiation de solutions dans le chloroforme A contenant un excès d'acide chlorhydrique introduit soit par barbotage du gaz, soit par addition de 0,5 % en volume d'acide fumant, donne des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec le chloroforme A pur (cf. tableau III).

TABLEAU III

Effet de la composition du solvant sur la vitesse de dégradation (v_m en coupures par chaîne initiale et par minute; I = 38 à 39 r/mn; $c = 1,0.10^{-2}$ g/cm³).

Solvant	v_m
Chloroforme A	$4,72.10^{-4}$
id. + HCl (gaz dissous)	$1,74.10^{-4}$
id. + HCl fumant (0,5 %)	$1,81.10^{-4}$
id. + CH_3COCH_3 (1 %)	$1,62.10^{-4}$
id. + CH_3CH_2OH (1,1 %)	$1,23.10^{-4}$

En conséquence, le seul corps responsable des variations de v_m est l'éthanol contenu dans le chloroforme B et qui est éliminé dans le chloroforme A. Le rôle inhibiteur de l'éthanol dans les processus d'autoxydation est connu depuis longtemps, en particulier pour le chloroforme ([12]). Effectivement, l'addition au chloroforme A de 1,1 % (en volume) d'éthanol abaisse v_m d'un facteur 4 (cf. tableau III).

Nous avons examiné l'effet de l'addition de quelques autres fonctions et trouvé que les additions d'acétone (1 % en volume) (cf. tableau III) et d'acide acétique (1 % en volume) n'influençaient pas v_m, tandis que l'isopropylbenzène (1 % en volume) l'abaisse légèrement; l'eau (à saturation) diminue fortement v_m à faible intensité d'irradiation.

2. — Rendements radiochimiques.

Mieux que la vitesse de dégradation, le rendement en nombre de coupures par 100 eV absorbés permet de chiffrer l'importance des modifications subies par le polymère dissous.

Aux intensités supérieures à 30 r/mn, le nombre de coupures par chaîne et par roentgen est donné pour le chloroforme A par l'expression :

$$\frac{dx}{d(It)} = 1,2.10^{-4} r^{-1}$$

Nous avons calculé le rendement absolu en supposant deux cas :

a) La dégradation est due à l'effet direct du rayonnement sur le polystyrolène.

b) La dégradation est un effet indirect, résultant de l'action sur le polystyrolène d'intermédiaires actifs formés dans le solvant.

a) Dans le premier cas, il faut rapporter le nombre de coupures à l'énergie absorbée par le *polystyrolène*; nous supposerons cette énergie proportionnelle à la masse de l'absorbant, ici du polymère. Nous appellerons le rendement ainsi calculé G_d.

b) Dans le second cas, il faut se rapporter à l'énergie absorbée dans le *solvant*, de nouveau supposée proportionnelle à sa masse.

Nous appelerons le rendement ainsi calculé G_i. A une concentration de polystyrolène de 10^{-2} g/cm³, on trouve les valeurs suivantes :

$$G_d = 240 \pm 15$$
$$G_i = 1,6 \pm 0,1$$

La valeur G_d étant excessivement élevée, l'hypothèse de l'effet direct est à rejeter pour la dégradation radiochimique en présence d'air qui résulte donc d'un effet indirect, avec le rendement G_i.

Comme on le verra plus loin, à la dégradation pendant l'irradiation s'ajoutent des « effets prolongés » qu'on peut interpréter par la fixation d'oxygène sur le polystyrolène sous l'action des rayonnements avec formation de peroxydes subissant ensuite une décomposition thermique lente avec rupture de la chaîne principale. La valeur de G correspondant à la formation de ces groupements instables est, pour une intensité de 40 r/mn, égale à 1,2.

Le nombre de coupures, immédiates ou retardées, sera donc avec cette intensité de $1,6 + 1,2 = 2,8$ pour 100 eV absorbés dans le solvant.

Comparons cette valeur au nombre de molécules de chloroforme décomposées par 100 eV.

Le nombre de radicaux libres primaires produits par l'absorption de 100 *e*V dans le chloroforme en absence d'air a été déterminé par Bouby et Chapiro [13] par interception avec le DPPH (voir § 1). Le chiffre obtenu (corrigé d'après la nouvelle valeur internationale du $G_{Fe^{+++}}$ du dosimètre au sulfate ferreux) est de 24 radicaux libres pour 100 eV.

Le nombre de molécules de chloroforme décomposées en présence d'air est plus élevée du fait de l'existence d'une réaction en chaîne. Schulte et coll. [11] ont déterminé, sous une intensité de 79 r/mn, les rendements en Cl^- total libérable, H^+ total libérable et « agent oxydant total ». On peut en déduire que le nombre total de molécules de chloroforme décomposées est de l'ordre de 120 par 100 eV. Tenant compte de ce que la longueur de chaîne varie comme la racine carrée de l'intensité, la rupture des chaînes cinétiques étant en solution une réaction bimoléculaire de recombinaison des radicaux libres, on obtient pour $I = 40$ r/mn, environ 165 molécules décomposées pour 100 eV absorbés.

Pour vérifier ces données, nous avons mesuré la longueur de chaîne de l'oxydation radiochimique du chloroforme en déterminant la vitesse de consommation de l'oxygène par une méthode manométrique : l'ampoule contenant le chloroforme soumis à l'irradiation était reliée à un manomètre à mercure à air libre. Le volume libre contenait initialement de l'air à la pression atmosphérique.

La figure 2, courbe 1, montre la variation de la pression à l'intérieur de l'appareil au cours de l'irradiation. La première, brève période de croissance, correspond au temps d'établissement de la pression de vapeur saturante du chloroforme. La partie linéaire décroissante représente la vitesse de consommation de l'oxygène diminuée de la vitesse de formation des produits volatils (HCl et éventuellement CO ou CO_2) relativement peu solubles. Les produits plus solubles, Cl_2 (81 cm³ par cm³ de solution) [14] et $COCl_2$ (213 cm³ par cm³) [15] n'influencent pas la pression, le rapport du volume libre à celui de la solution variant entre 3 et 5. La deuxième partie linéaire, croissante, représente la vitesse de dégagement des produits volatils lorsque tout l'oxygène est consommé.

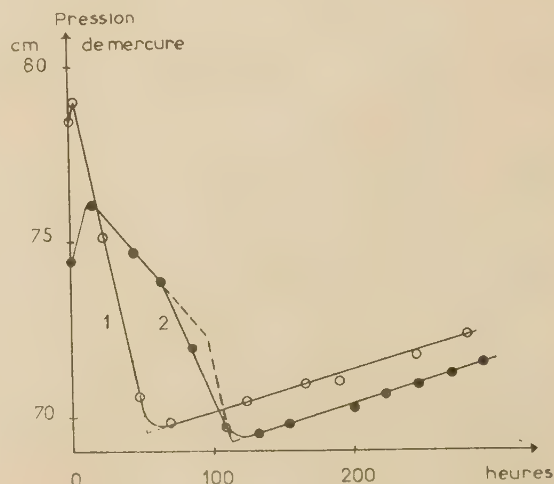


Fig. 2. — Variation de la pression au cours de l'irradiation (volume du liquide irradié : 4 cm³; volume libre : 20 cm³; I = 60 r/mn).

Courbe 1 : chloroforme A.
Courbe 2 : chloroforme A + éthanol (0,1 % en volume).

Il est possible de calculer la vitesse de consommation de l'oxygène en admettant que le temps nécessaire à la consommation totale est représenté par

l'abscisse du point de rencontre des deux parties linéaires de la courbe.

La consommation d'oxygène ainsi obtenue est de 161 mol. O_2 par 100 eV absorbés pour une intensité de 60 r/mn et de 267 par 100 eV pour 21,3 r/mn. Ramenées à 40 r/mn, ces valeurs conduisent respectivement à 190 et 195 mol. pour 100eV. Nous admettrons le chiffre de 190 qui ne diffère que de 13 % de celui que nous avons calculé à partir des données de SCHULTE. Nous admettrons encore que ces 190 mol. d'oxygène se sont fixées sur 190 mol. de chloroforme décomposées dont 170 l'ont été par effet indirect au cours de l'autoxydation en chaîne, les autres étant directement décomposées par les rayons γ.

Pour comparer ces rendements à ceux de la dégradation des solutions de polystyrolène dans le chloroforme, il faut encore vérifier que la présence de polymère dissous ne change pas de façon sensible le rendement en radicaux libres primaires, par exemple par transfert d'énergie d'excitation des molécules de solvant sur le polystyrolène. Il s'ensuivrait nécessairement une modification de la vitesse d'absorption d'oxygène et par conséquent de la vitesse de variation de la pression. Or, l'expérience montre que cette vitesse est identique en présence et en absence de polystyrolène à la concentration de 10^{-2} g/cm³.

En résumé, dans les conditions indiquées plus haut ($I = 40$ r/mn, $c = 10^{-2}$ g/cm³), 170 molécules de chloroforme et 2,8 maillons de polystyrolène sont décomposés par effet indirect pour 100 eV absorbés, soit 1 maillon de polystyrolène pour 60 molécules de chloroforme, alors que la concentration relative correspondante est de 1 pour 133.

Le coefficient de transfert du polystyrolène dans les chaînes d'autoxydation est donc au moins 2 fois supérieur à celui du chloroforme, puisque toute oxydation du polymère ne conduit pas nécessairement à une rupture de la chaîne principale.

3. — Dégradation par les rayons γ en abscence d'air.

L'effet des rayons γ sur les solutions de polystyrolène dans le chloroforme est bien plus faible en absence qu'en présence d'air. Les expériences en absence d'air ont été effectuées dans des viscosimètres renversables, scellés sous le vide secondaire d'une pompe à vapeur de mercure après plusieurs dégazages.

La figure 3 représente le nombre de coupures par chaîne initiale en fonction de la durée d'irradiation. Les courbes présentent une partie non linéaire suivie d'une partie linéaire de faible pente. La signification de la première partie de la courbe 2 est fournie par l'expérience suivante : une solution identique à la solution initiale de la courbe 2 a été maintenue sous vide à 40° : on observe une dégradation thermique qui atteint un palier au bout de 8 mois; ce palier correspond à 0,2 coupures par chaîne, soit exactement le point de rencontre de la partie linéaire de la courbe 2 avec l'axe des ordonnées; la solution a ensuite été irradiée, toujours sous vide : la dégradation devient proportionnelle à la durée d'irradiation, sans période d'induction et avec la même vitesse que la partie linéaire de la courbe 2. La partie non linéaire obtenue dans l'irradiation sous vide sans chauffage préalable est donc due à des groupements labiles, probablement des groupements peroxydiques latéraux du polymère (*).

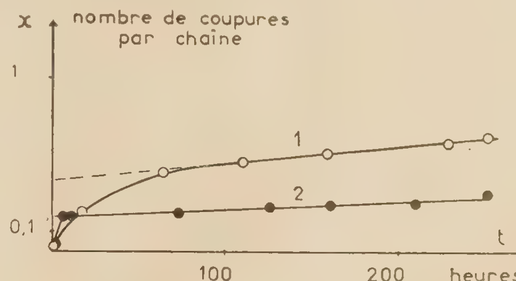


Fig. 3. — Irradiation de solutions de polystyrolène dans le chloroforme en absence d'air ($c = 1{,}0.10^{-2}$ g/cm³).

Courbe 1 : chloroforme A, I = 39 r/mn.
Courbe 2 : chloroforme B, I = 42 r/mn.

La pente de la partie linéaire est représentée pour diverses intensités d'irradiation sur le tableau IV.

TABLEAU IV

Vitesse de dégradation en absence d'air en fonction de l'intensité (I en r/mn, v en coupures par chaîne initiale et par minute).

I	Chloroforme B		Chloroforme A	
	v	v/I	v	v/I
39			$1{,}81.10^{-5}$	$4{,}63.10^{-7}$
42	$8{,}57.10^{-6}$	$2{,}04.10^{-7}$		
64	$1{,}13.10^{-5}$	$1{,}76.10^{-7}$		
254	$4{,}14.10^{-5}$	$1{,}63.10^{-7}$		

On voit qu'elle est sensiblement porportionnelle à l'intensité, avec toutefois un léger abaissement aux fortes intensités. De même qu'en présence d'air, la dégradation est plus importante dans le chloroforme A. Les vitesses de dégradation sont égales à 1/260 des vitesses v_m observées en présence d'air.

La partie linéaire de la courbe de dégradation par irradiation en absence d'air peut s'expliquer soit par un effet direct, soit par un effet indirect des rayons γ.

(*) La différence entre les parties non linéaires des courbes 1 et 2 s'explique en premier lieu par la durée de conservation différente des deux solutions utilisées.

On peut choisir entre ces deux hypothèses en examinant l'effet de l'addition d'un accepteur de radicaux libres tel que le DPPH.

Si la dégradation procède par coupure directe de la chaîne principale sous l'action du rayonnement, l'accepteur ne pourra que stabiliser les fragments, les empêchent de se recombiner entre eux. Il y aura donc augmentation du nombre de coupures. Un tel effet a été observé par Henglein ([16]) dans l'irradiation de solutions de polystyrolène et polyméthacrylate de méthyle par des ondes ultra-sonores en présence d'iode ou de DPPH.

Si la dégradation procède par l'intermédiaire des radicaux libres formés dans le solvant, l'accepteur, en saturant ces radicaux, inhibera la réaction de transfert sur le polymère dissous. Il y aura abaissement du nombre de coupures.

Si d'autre part l'effet, direct ou indirect, comporte la formation de macroradicaux à valence libre latérale subissant ensuite une décomposition avec rupture de la chaîne principale, l'accepteur, se fixant sur ces macroradicaux, inhibera encore la dégradation.

L'expérience a été faite avec $1,09.10^{-2}$ g/cm³, soit $2,77.10^{-5}$ M/cm³ de DPPH, pour une concentration de $1,0.10^{-2}$ g/cm³ de polystyrolène dans le chloroforme B.

La vitesse initiale de dégradation augmente d'un facteur 10, la vitesse décroît ensuite et reprend la même valeur qu'en absence du DPPH après une dose d'environ 6.10^6 roentgens, lorsque le DPPH est entièrement consommé.

Cette expérience permet donc de conclure en faveur du premier mécanisme, effet direct du rayonnement sur le polystyrolène avec rupture des liaisons principales C — C.

Remarquons cependant que ce mécanisme ne permet pas d'expliquer l'effet inhibiteur de l'éthanol contenu dans le chloroforme B.

Le rendement absolu, en nombre de coupures par 100 eV absorbés dans le polystyrolène atteint 3,5 dans l'expérience effectuée avec le chloroforme B contenant du DPPH.

4. — Dégradation par les rayons γ sous pression réduite d'air.

Dans une série d'expériences, les solutions de polystyrolène dans le chloroforme B étaient irradiées dans des viscosimètres renversables, préalablement scellés sous pression réduite d'air, le rapport du volume libre au volume de solution étant égal à 1,14. La dégradation est représentée en fonction de la durée d'irradiation sur la figure 4.

Les courbes présentent trois parties :

a) une partie initiale légèrement accélérée,

b) une partie linéaire,

c) une seconde partie linéaire de pente très faible.

Ces trois parties appellent les remarques suivantes :

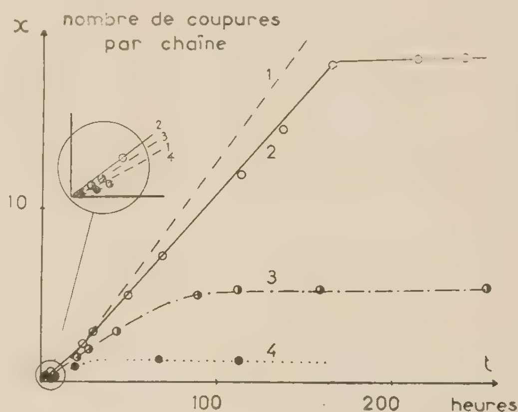


Fig. 4. — Irradiation des solutions de polystyrolène dans le chloroforme B sous pression réduite d'air ($c = 1,0.10^{-2}$ g/cm³, I = 74 à 77 *r*/mn).

Courbe 1 : courbe de référence (pression atmosphérique).
Courbe 2 : pression initiale 26,3 cm de mercure.
Courbe 3 : pression initiale 9,1 cm de mercure.
Courbe 4 : pression initiale 1,2 cm de mercure.

a) La pente initiale des courbes 2 et 3 est supérieure à celle de la courbe 1, obtenue sous pression atmosphérique. Ce fait peut être rapproché de la suppression de la période d'induction dans les échantillons préalablement irradiés sous vide (voir § 1).

b) Les parties linéaires ont des pentes décroissant avec la pression. Cet effet n'est important qu'à partir d'une pression 10 fois inférieure à la pression atmosphérique. Aux pressions d'air supérieures à 20 cm de mercure, la réaction est pratiquement d'ordre nul par rapport à la concentration d'oxygène dissous.

c) La deuxième partie linéaire a une pente très faible égale à la pente limite dans la dégradation ne absence d'air (cf. fig. 3). Le nombre de coupures correspondant à la différence des ordonnées de ces droites limites (sous pression réduite et sous vide) représente la dégradation oxydante totale. Ce nombre est donné en fonction de la pression initiale d'air, sur le tableau V.

TABLEAU V

Irradiation sous pression réduite : dégradation oxydante totale (en coupures par chaîne initiale) en fonction de la pression d'air initiale (en cm de mercure) (c = $1,0.10^{-2}$ g/cm³; chloroforme B).

p_0	1,2	9,1	26,3
x	1,0	5,0	17,5
x/p_0	0,8	0,55	0,66

Bien que les valeurs de x/p_0 soient assez dispersées, on peut en déduire un ordre de grandeur du nombre de coupures par molécule d'oxygène consommée. Avec $x/p_0 = 0{,}65$, on trouve 1 coupure pour une consommation de 13 molécules d'oxygène.

Dans l'article suivant de cette série, nous étudierons les effets prolongés après irradiation et nous discuterons le schéma réactionnel permettant de rendre compte de l'ensemble de nos résultats.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Chapiro, J. Durup, M. Fox, M. Magat. — *Simposio internazionale di chimica macromoleculare.* Supplément à *La Ricerca Scientifica*, 1955, **25**, 207.
(2) J. Durup. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 64.
(3) H.H.G. Jellinek. — *Degradation of vinyl polymers.* Academic Press Inc. New-York, 1955, chap. III.
(4) P. Alexander, A. Charlesby. — *J. Chim. Phys,*, 1955, **52**, 694.
(5) J. Oth, V. Desreux. — *Bull. Soc. Chim. belges*, 1954. **63**, 285.
(6) R.W. Hummel, A.B. Van Cleave, J.W.T. Spinks. — *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 522.
(7) A. Votinov, P. Kobeko, F. Marej. — *Zh. Fiz. Khim.* 1942, **16**, 106.
(8) H.H.G. Jellinek. — *J. Pol. Sci.*, 1949, **4**, 1.
(9) L. Bouby, A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 645.
(10) A. Chapiro. — *C.R. Ac. Sci.*, 1951, **233**, 792.
(11) J.W. Schulte, J.F. Suttle, R. Wilhelm. — *J. Am, Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2222.
(12) C. Baskerville, W.A. Hamor. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1912, **4**, 362.
(13) L. Bouby, A. Chapiro et coll. — Actes de la Conférence Internationale sur l'utilisation de l'Energie Atomique à des fins pacifiques, Genève 1955, Nations Unies 1956, vol. VII, p. 612.
(14) Grimaux. — *Ber.*, 1872, **5**, 222.
(15) C. Baskerville, P.W. Cohen. — *Ind. Engng. Chem.* 1921, **13**, 333.
(16) A. Henglein. — *Makrom. Chem.*, 1956, **18-19**, 37.

N° 75. — DEGRADATION RADIOCHIMIQUE DES HAUTS POLYMERES EN SOLUTION

II. — Étude de la dégradation par les rayons γ et des effets prolongés dans le système polystyrolène-chloroforme-air.

DEUXIÈME PARTIE

par Jean DURUP,

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 27.7.57.)

SOMMAIRE

L'étude cinétique des effets prolongés dans la dégradation de solutions diluées aérées de polystyrolène dans le chloroforme, sous l'action des rayons γ du cobalt-60, amène à l'hypothèse de la décomposition lente de peroxydes s'accumulant au cours de l'irradiation. Un mécanisme distinct est proposé et discuté pour la dégradation pendant l'irradiation.

Le présent article constitue les suite et fin de l'article publié sous le même titre dans la livraison précédente du Journal (1). Nous ne reviendrons pas par conséquent sur les méthodes expérimentales utilisées ni sur la description des produits initiaux.

Dans le précédent article (1), nous avons examiné les résultats de l'irradiation de solutions diluées de polystyrolène dans le chloroforme en présence d'air (§ 1 et 2) (1), en absence d'air (§ 3) (1) et sous pression initiale réduite d'air (§ 4) (1). Nous allons examiner maintenant les effets prolongés après l'arrêt de l'irradiation.

5. — Effets prolongés après irradiation en présence d'air.

La dégradation de solutions de polystyrolène sous l'action des rayons γ en présence d'air se poursuit après l'arrêt de l'irradiation (2). Cet « effet prolongé » ou « post-effet » est accéléré par l'introduction après la fin de l'irradiation d'ions cobalts bivalents.

Ces faits conduisent à admettre que l'effet prolongé est dû à la décomposition thermique de peroxydes formés sur le polymère au cours de l'irradiation. Le mécanisme classique d'autoxydation par réaction en chaîne initiée dans le solvant donnerait le schéma suivant :



$$CHCl_3 \rightsquigarrow 2R^{\cdot} \qquad (1)$$

où $R^{\cdot}$ est un quelconque radical libre formé par le rayonnement dans le solvant.



$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot} \qquad (2)$$



$$ROO^{\cdot} + PH \rightarrow ROOH + P^{\cdot} \qquad (3\,a)$$

où PH est le polystyrolène.



$$P^{\cdot} + O_2 \rightarrow POO^{\cdot} \qquad (2\,a)$$



$$POO^{\cdot} + CHCl_3 \rightarrow POOH + R^{\cdot} \qquad (3\,b)$$

Les peroxydes POOH se décomposeraient ensuite avec rupture de la chaîne principale.

La comparaison entre la cinétique de dégradation pendant l'irradiation et par effets prolongés doit permettre d'établir si ces dégradations sont régies par des mécanismes différents ou de même type.

On peut en effet interpréter le fait que la vitesse de dégradation soit constante au cours de l'irradiation (fig. 1) (1) comme l'indication que la réaction procède par la décomposition thermique ou radiochimique de peroxydes se trouvant en concentration quasi-sationnaire.

a) Effets prolongés en absence d'air.

Les viscosimètres d'irradiation sont scellés sous vide après avoir été irradiés en présence d'air et sont placés à l'obscurité dans un thermostat soit

à 19°,6 (température de la salle d'irradiation), soit à 40°.

La dégradation prolongée observée dans ces conditions est représentée sur la figure 5.

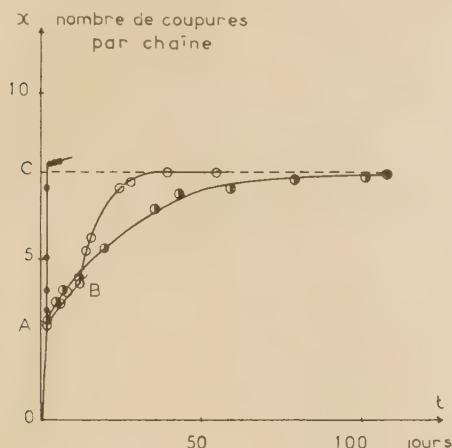


Fig. 5. — Effets prolongés en absence d'air après irradiation en présence d'air de solutions de polystyrolène dans le chloroforme B(I = 43 r/mn, $c = 1{,}0 . 10^{-2}$ g/cm³).

OA : irradiation en présence d'air.
◑ effet prolongé à 19°,6.
○ effet prolongé à 19°,6 (AB) puis à 40°.
● irradiation en absence d'air.

La vitesse initiale de l'effet prolongé à 19° 6 est toujours inférieure à la vitesse de dégradation pendant l'irradiation v_m.

A 40°, la vitesse initiale de l'effet prolongé est plus élevée : le rapport des vitesses lorsqu'on passe de 19° 6 à 40° est pratiquement indépendant du degré d'avancement de la réaction. Avec le chloroforme contenant de l'éthanol (chloroforme B), ce rapport est :

$$\frac{v_{40°}}{v_{19°6}} = 9{,}5 \pm 1$$

Ce chiffre correspond à une énergie d'activation globale $E^{\ddagger} = 20{,}2 \pm 1$ kc/mole.

Cette valeur est à rapprocher de celles qu'ont données divers auteurs pour la dégradation thermique oxydante du polystyrolène solide : VOTINOV et coll. (3) : 10 kc; JELLINEK (4) : 25,2 kc; WALL et coll. (5) : 16 kc; ces deux derniers auteurs considéraient comme réaction déterminant la vitesse la décomposition d'hydroperoxydes avec rupture de la chaîne principale; enfin pour la dégradation oxydante du GR-S en solution, CORTYL-LACAU (6) a trouvé une énergie d'activation de 19 kc.

La dégradation par effet prolongé en absence **d'air** tend vers une valeur limite, Δx, représentée par le segment AC de la figure 5.

La forme des courbes de la figure 5 correspond à une réaction monomoléculaire, dont la vitesse est donnée par l'équation :

$$\frac{dx'}{dt} = -kx'$$

où x' représente le nombre par chaîne initiale de peroxydes non encore décomposés au temps t; la constante de vitesse exprimée en moles^{-1} l s^{-1} est :

$$k = 2{,}4 . 10^8 \quad \exp\left(-\frac{E^{\neq}}{RT}\right)$$

La variation de Δx en fonction de la dose reçue sous diverses intensités est représentée sur le tableau VI.

On voit d'abord que Δx est proportionnel à la dose reçue sous une même intensité. Cela montre qu'aux intensités d'irradiation utilisées dans cette section (I ⩾ 40 r/mn), les peroxydes que nous admettons être responsables de l'effet prolongé ne sont pas détruits de façon sensible au cours de l'irradiation.

D'autre part, puisque ces peroxydes s'accumulent proportionnellement à la durée d'irradiation, tandis que la dégradation pendant l'irradiation s'effectue à vitesse constante, la vitesse de dégradation ne peut pas être régie par la formation intermédiaire de ces peroxydes. Dégradation pendant irradiation et effet prolongé sont deux mécanismes

TABLEAU VI

Effet prolongé en absence d'air après irradiation en présence d'air.
(Chloroforme B, contenant environ 1 % d'éthanol en volume; $c = 1{,}0\ 10^{-2}$ g/cm³).

Intensité I (r/mn)	Dose reçue (10^5 röntgens)	Effet prolongé Δx (coupures par chaîne)	Δx/It (coupures par chaîne par 10^5 röntgens)	$\Delta x/I^{\frac{1}{2}}t$ (coupures par chaîne par $r^{\frac{1}{2}}$ mn$^{\frac{1}{2}}$)
—	—	—	—	—
42,1	1,03	4,56	4,43	28,7
44,3	1,21	4,99	4,12	27,4
44,3	3,45	12,9	3,74	24,9
308	2,80	3,36	1,36	23,8
314	11,65	17,0	1,46	25,7
406	4,28	5,73	1,34	27,0

parallèles, qui procèdent de deux réactions compétitives intervenant après la réaction (2*a*).

Le tableau VI montre par ailleurs que la vitesse d'accumulation des peroxydes est, en présence d'éthanol, sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité d'irradiation.

Un effet analogue à l'effet prolongé purement thermique est obtenu si, après irradiation à l'air et scellement sous vide, on soumet à nouveau la solution aux rayons γ, mais en absence d'air. La vitesse initiale de la dégradation observée dans ces conditions est du même ordre de grandeur que la vitesse de dégradation v_m pendant l'irradiation en présence d'air, lorsqu'on opère dans le chloroforme A, dépourvu d'éthanol. Par contre, dans le chloroforme B, la vitesse initiale de la dégradation par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air dépasse de plusieurs fois la vitesse de dégradation radiochimique en présence d'air (cf. fig. 5). Quel que soit le chloroforme utilisé, la courbe se termine par une partie linéaire, de pente égale à celle de la dégradation par irradiation en absence d'air examinée au § 3 ([1]) et interprétée comme l'effet direct des rayons γ sur le polystyrolène dissous. Si, de la dégradation par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air on déduit cette contribution de l'effet direct, on retrouve un nombre de coupures — purement « effet prolongé » — qui est égal au Δx thermique (cf. fig. 5).

Par conséquent les mêmes peroxydes formés au cours de l'irradiation en présence d'air se décomposent, avec rupture de la chaîne principale, soit thermiquement, soit par irradiation en absence d'air.

Dans l'irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air, la limite Δx est atteinte suivant une loi sensiblement exponentielle, qui peut être représentée par les équations suivantes :

$$-\frac{dx'}{x'} = (4{,}3 \pm 0{,}3)10^{-5}\mathrm{I}^{1/2}t \qquad \text{(Chloroforme A)}$$

$$-\frac{dx'}{x'} = (2{,}7 \pm 0{,}3)10^{-4}\mathrm{I}^{1/2}t \qquad \text{(Chloroforme B)}$$

où on a supposé à priori que l'effet est proportionnel à $\mathrm{I}^{1/2}$; x' représente le nombre de peroxydes par chaîne initiale non encore décomposés au temps t exprimé en minutes, I étant l'intensité en *r/mn*.

L'analogie des effets prolongés thermique et par irradiation en absence d'air est confirmée par les expériences suivantes portant sur des solutions dans le chloroforme B irradiées au préalable en présence d'air, puis scellées sous vide.

1) Si, après irradiation en absence d'air (jusqu'à la partie linéaire), on porte la solution à 40°, la dégradation thermique est nulle.

2) Si après plusieurs mois d'effet prolongé thermique, on irradie en absence d'air, la dégradation obtenue est très faible.

b) Effets prolongés en présence d'air.

Après irradiation en présence d'air, les viscosimètres renversables sont maintenus à l'obscurité dans un thermostat soit à 19° 6 (température de la salle d'irradiation), soit à 40°, en présence d'air. Quelques courbes typiques des effets prolongés observés sont représentées sur la figure 6.

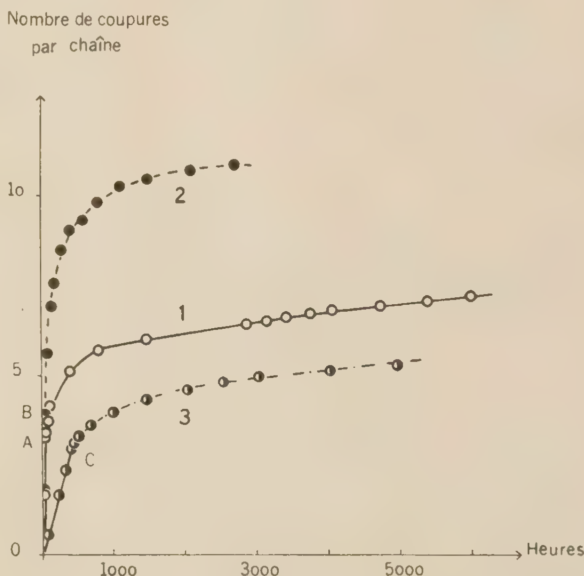


Fig. 6. — Effets prolongés en présence d'air après irradiation en présence d'air de solutions de polystyrolène dans le chloroforme B($c = 1{,}0 . 10^{-2}$ g/cm³).

Courbe 1 : irradiation (OA), $I = 42{,}1$ r/mn; effet prolongé à 19°,6.

Courbe 2 : irradiation (OB), $I = 42{,}1$ r/mn; effet prolongé à 40°.

Courbe 3 : irradiation (OC), $I = 2{,}0$ r/mn; effet prolongé à 19°,6.

La dégradation prolongée est dans sa partie initiale analogue à la dégradation thermique en absence d'air après irradiation en présence d'air; par la suite, contrairement à ce qu'on observe en absence d'air, le nombre de coupures des chaînes ne tend plus vers une limite, mais atteint une vitesse constante, qui dépend peu de la dose reçue et de l'intensité; à 19° 6, elle est de 4.10^{-6} coupures par chaîne initiale et par minute.

A 40°, l'effet prolongé observé au bout d'un temps donné est toujours plusieurs fois supérieur à celui qu'on observe à 19° 6.

Il est clair qu'au cours de l'effet prolongé en présence d'air la décomposition des peroxydes initie de nouvelles chaînes d'autoxydation, ce qui conduit à une concentration stationnaire des peroxydes du polymère susceptibles de se décomposer avec rupture de la macromolécule.

Les produits de la radiolyse oxydante du chloroforme jouent un rôle accélérateur sur l'effet prolongé. Si, après irradition en présence d'air, on évacue le solvant et redissout le polymère dans du chloroforme non irradié, la vitesse de l'effet prolongé est abaissée. Ainsi, pour une solution dans le chloroforme B, ayant reçu $1{,}13 . 10^5$ röntgens à 42,5 r/mn, l'effet prolongé en 100 heures est abaissé dans les conditions décrites d'un facteur 2,9. Nous pensons donc que l'effet prolongé en présence d'air est dû à la décomposition des peroxydes formés sur le polymère, catalysée par les produits de radiolyse du chloroforme, l'acide chlorhydrique en particulier, et se prolongeant au fur et à mesure de la formation de nouveaux peroxydes sur le polymère.

Pour comparer les effets prolongés en présence d'air pour différentes valeurs de la dose reçue et de l'intensité d'irradiation, on prendra comme grandeur typique le nombre de coupures par chaînes pendant un intervalle de temps constant après l'arrêt de l'irradiation.

Le tableau VII donne les valeurs de Δx_{100}, effet prolongé dans les 100 heures suivant l'arrêt de l'irradiation, en fonction de la dose reçue sous diverses intensités, pour le chloroforme B.

Malgré une certaine dispersion des résultats, on voit que, pour les intensités supérieures à 40 r/mn, Δx_{100} varie proportionnellement à la dose reçue, ce qui confirme les indications données par l'effet prolongé en absence d'air.

Au contraire, aux intensités inférieures à 20 r/mn, Δx_{100}, d'abord proportionnel à la dose reçue, tend ensuite vers une valeur indépendante de la dose reçue et proportionnelle à $I^{1/2}$. Nous discuterons dans une publication ultérieure les aspects particuliers de la cinétique à faible intensité d'irradiation; indiquons simplement que tout se passe comme si à faible intensité la contribution de l'effet prolongé domine la contribution de l'effet immédiat des rayons γ.

L'effet prolongé en présence d'air avec le chloroforme A comme solvant se présente de façon analogue, mais avec un rendement supérieur à celui du chloroforme B, comme le montre le tableau VIII.

Dans le cas de l'irradiation de solutions dans le chloroforme contenant de l'éthanol (chloroforme B), l'addition d'acide chlorhydrique après la fin de l'irradiation accélère l'effet prolongé. Pour 10^5

TABLEAU VII

Effet prolongé en présence d'air, à 19°,6, après irradiation en présence d'air. (Chloroforme B, $c = 1{,}0 . 10^{-2}$ g/cm³).

Intensité I (r/mn)	Dose reçue (10^5 röntgens)	Δx_{100} (coupure par chaîne en 100 h)	$\Delta x_{100}/It$ (coupures par chaîne par 10^5 röntgens)
2,0	0,53	0,34	0,64
2,0	0,72	0,4	0,55
2,1	2,38	0,4	0,17
8,9	1,57	1,05	0,67
9,2	1,97	0,85	0,43
41,5	0,54	0,41	0,76
42,1	1,16	1,07	0,92
41,8	2,29	1,53	0,67
43,0	3,63	3,36	0,93
41,1	3,98	3,92	0,98
72,7	2,05	1,46	0,71
76,1	3,76	3,4	0,91
308	1,39	1,12	0,81
303	3,93	2,87	0,73
417	4,49	3,3	0,73

TABLEAU VIII

Effet prolongé en présence d'air, à 19°,6, après irradiation en présence d'air (Chloroforme A, $c = 1{,}0 . 10^{-2}$ g/cm³).

Intensité I (r/mn)	Dose reçue (10^5 *r*)	Δx_{100} (coupures par chaîne en 100 h)	$\Delta x_{100}/It$ (coupures par chaîne par 10^5 röntgens)
39,5	0,425	1,20	2,8
39,9	1,155	2,9	2,5
39,9	1,67	4,8	2,9

röntgens reçus sous une intensité de 40 r/mn, l'addition de 1 % en volume d'acide fumant augmente Δx_{100} d'un facteur 2,8. Par contre l'addition d'éthanol après irradiation abaisse l'effet prolongé. Pour 3.10^5 röntgens reçus sous uns intensité de 40 r/mn, l'addition de 1 % en volume d'éthanol ramène $\Delta x_{100}/It$ de 0,8 à 0,43.

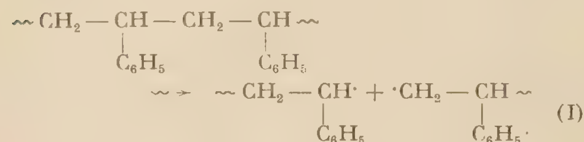
Dans le cas de l'irradiation de solutions dans le chloroforme sans éthanol (chloroforme A), l'addition d'acide chlorhydrique (gaz ou solution concentrée) ne modifie pas l'effet prolongé.

L'addition de traces d'eau diminue l'effet prolongé. Dans le chloroforme A saturé d'eau avant irradiation, l'effet prolongé disparaît totalement. Les hydroperoxydes subissent probablement en présence d'eau une décomposition ionique sans rupture de la chaîne principale.

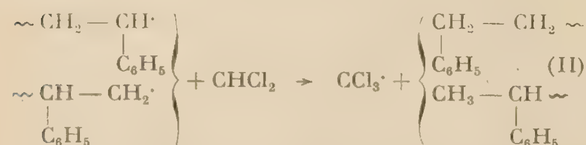
6. — Conclusions.

Le schéma cinétique qui explique le mieux les résultats énoncés aux § 1, 2, 3, 4 (1) et 5 ci-dessus est le suivant.

a) Dégradation par irradiation en absence d'air. — La dégradation est l'effet direct des rayonnements ionisants sur le polystyrolène dissous :



Les fragments formés peuvent soit se recombiner par la réaction inverse de (I), soit se stabiliser par transfert sur le solvant suivant la réaction (II) :



Lorsqu'un accepteur de radicaux libres est présent, son addition avec les macroradicaux augmente la probabilité de stabilisation.

Nous avons vu au § 3 (1) que le radical 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH) augmente effectivement le rendement de la radiolyse de solutions désaérées de polystyrolène. Le rendement très élevé (3,5 coupures par 100 eV absorbés par le polystyrolène) n'est pas dû à une action purement chimique du DPPH sur le polystyrolène en absence de rayonnements, car aucun effet prolongé n'a été observé après une longue interruption de l'irradiation en présence de DPPH.

En absence de DPPH, les rendements obtenus avec les chloroformes A et B correspondent respectivement (cf. tableau IV (1)) à 0,94 et 0,34 coupures par 100 eV absorbés par le polystyrolène.

b) Dégradation par irradiation en présence d'air. — Nous écrirons le schéma correspondant au mécanisme classique d'autoxydation radicalaire en chaîne, avec initiation dans le solvant puisque l'effet est indirect (cf. § 2 (1)).



$$CHCl_3 \rightsquigarrow 2R^\cdot \quad (1)$$



$$R^\cdot + O_2 \rightarrow ROO^\cdot \quad (2)$$



$$ROO^\cdot + CHCl_3 \rightarrow ROOH + R^\cdot \quad (3)$$



$$2R^\cdot \rightarrow \quad (4)$$



$$R^\cdot + ROO^\cdot \rightarrow \quad (5)$$



$$2ROO^\cdot \rightarrow \quad (6)$$

Le transfert sur le polymère (noté PH) s'effectuera essentiellement par les radicaux ROO•, qui sont les plus nombreux, ainsi que par les atomes Cl qui ne réagissent probablement pas avec l'oxygène, ClO_2 étant endothermique.



$$\left.\begin{matrix} Cl^\cdot \\ ROO^\cdot \end{matrix}\right\} + PH \rightarrow \left.\begin{matrix} ClH \\ ROOH \end{matrix}\right\} + P^\cdot \quad (3\,a)$$



$$P^\cdot + O_2 \rightarrow POO^\cdot \quad (2\,a)$$



$$POO^\cdot + ROO^\cdot \rightarrow PO^\cdot + RO^\cdot + O_2 \quad (6\,a)$$



$$POO^\cdot + CHCl_3 \rightarrow POOH + R^\cdot \quad (3\,b)$$



$$POO^\cdot \rightarrow \text{peroxyde} \quad (3\,c)$$

L'atome d'hydrogène du polystyrolène sur lequel s'effectue l'attaque oxydante (réaction (3 *a*)) peut être soit l'hydrogène méthylénique, soit celui du carbone tertiaire, L'arrachement d'un hydrogène phénylique est énergétiquement moins probable et d'autre part ne conduirait pas à une rupture de la chaîne principale. Par analogie avec l'attaque oxydante des éthyl-, *n*-propyl-, *iso*-propyl, *sec*-butyl- et 2-pentyl-benzènes (7), il est naturel d'admettre que l'attaque oxydante sur le polystyrolène se fera sur l'hydrogène tertiaire, plus faiblement lié et se trouvant en position α par rapport au noyau benzénique. C'est l'hypothèse faite pour la dégradation oxydante du polystyrolène par JELLINEK (8), HAHN et coll. (9), WALL et coll. (5).

Le schéma écrit ci-dessus est volontairement limité aux réactions les plus probables. L'autoxydation radiochimique du chloroforme est, dans les conditions des expériences décrites, une réaction d'ordre 0 par rapport à la concentration de l'oxygène dissous (cf. § 2, fig. 2, courbe 1 et § 4 (1)). Par conséquent, pratiquement tous les radicaux libres R• susceptibles de s'oxygéner réagissent immédiatement avec l'oxy-

gène; il en sera de même des macroradicaux P•, qui ne réagiront que suivant (2 *a*).

La plupart des radicaux présents seront donc les radicaux $CCl_3OO^•$ (ou des radicaux résultant de la décomposition de ces derniers [10]) et les atomes Cl. On peut donc admettre que les seules réactions importantes de POO• sont les réactions (3 *b* et *c*) et (6 *a*), ROO• étant $CCl_3OO^•$. Les réactions de recombinaison de macroradicaux peuvent être négligées vu leurs faibles concentrations. Au demeurant la contribution de phénomènes de réticulation conduirait à un effet de concentration qui n'a pas été observé dans le domaine étudié (0,7 à 2.10^{-2} g/cm³).

La dégradation pendant l'irradiation s'effectuera essentiellement par la réaction (6 *a*). Les effets prolongés seront dus à la décomposition lente des peroxydes et hydroperoxydes formés par les réactions (3 *b* et *c*)

Ces hypothèses, tout en respectant les conclusions tirées au § 5 relativement au caractère différent des mécanismes de dégradation radiochimique et d'effet prolongé, rendent compte également des lois de dépendance par rapport à l'intensité d'irradiation. En effet les concentrations stationnaires des radicaux ROO• et POO• seront proportionnelles à $I^{1/2}$, de sorte que la vitesse de la réaction (6 *a*) sera proportionnelle à I, tandis que les peroxydes s'accumuleront proportionnellement à $I^{1/2}\ t$.

L'hypothèse non retenue suivant laquelle la coupure de la chaîne principale s'effectuerait par la décomposition directe de POO• conduirait à une cinétique différence, où la vitesse de dégradation serait proportionnelle à $I^{1/2}$. De plus, la décomposition d'un radical peroxydique peut être énergétiquement favorable, mais implique alors un réarrangement donnant une énergie d'activation élevée [11]; une telle réaction, souvent postulée dans des mécanismes d'autoxydation à des températures élevées, de 80 à 350° C, n'a été proposée dans une réaction à température ordinaire que BAKH et coll [12], pour la formation d'aldéhydes et cétones dans la radiolyse oxydante des hydrocarbures, mais sans preuve cinétique.

Par contre la décomposition d'un radical phénylalcoxyle tel que le radical PO• produit par la réaction (6 *a*) est connue comme s'effectuant, y compris à température ordinaire [13], suivant le schéma :



$$R_1R_2R_3CO^\cdot \rightarrow R_1^\cdot + R_2R_3C = O \qquad (7)$$

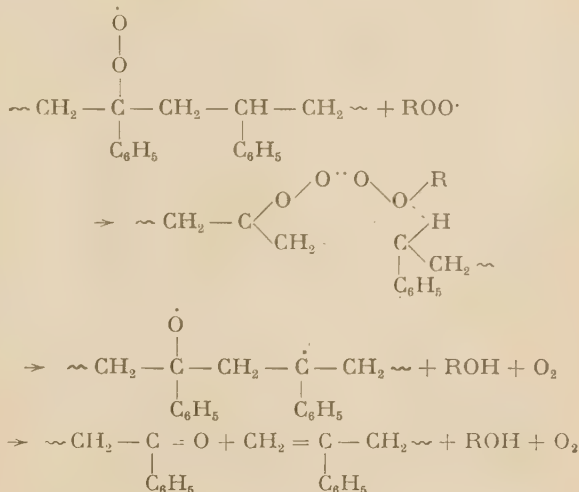
Cependant la réaction (7) est défavorisée par rapport à l'arrachement d'un atome d'hydrogène du solvant avec formation d'un carbinol, suivant le schéma (8) :



$$R_1R_2R_3CO^\cdot + RH \rightarrow R_1R_2R_3COH + R^\cdot \qquad (8)$$

La différence des énergies d'activation $E_7^{\neq} - E_8^{\neq}$, calculée par divers auteurs, est d'au moins 7 kc/mole (7,31 pour le radical α-cumyloxyle dans le cumène d'après BAILEY et coll. [14]). La réaction (7), dans un solvant facilement oxydable, ne pourra avoir lieu de préférence à (8) que si le radical $R_1R_2R_3CO^•$ est produit avec une certaine énergie résiduelle [15], ce qui n'est probablement pas le cas pour la réaction (6 *a*).

On est ainsi amené à formuler une autre hypothèse, suivant laquelle l'interaction des radicaux peroxydiques, au lieu de se faire suivant la réaction (6 *a*) écrite par la plupart des auteurs, se ferait avec rupture immédiate de la chaîne principale, suivant un mécanisme analogue à celui qu'à proposé RUSSELL [16] pour les radicaux peroxydiques issus de l'éthylbenzène, par exemple :



suite de réactions exothermiques exigeant un réarrangement relativement restreint des noyaux.

Quand l'irradiation s'effectue dans du chloroforme contenant de l'éthanol (chloroforme B), le rendement est abaissé (cf. § 1 [1]). La méthode manométrique décrite au § 2 [1] permet de mettre en évidence l'inhibition de l'autoxydation radiochimique du chloroforme en présence d'éthanol, comme le montre la figure 2, courbe 2 [1]. Cet effet inhibiteur implique d'une part que la réaction de transfert de chaîne d'un radical peroxydique tel que $CCl_3OO^•$ ou d'un atome Cl sur CH_3CH_2OH soit plus rapide que sur $CHCl_3$, même à faible concentration d'éthanol; et d'autre part que les radicaux libres issus de celui-ci soient peu actifs pour une nouvelle réaction de transfert.

Comme la présence d'éthanol diminue aussi bien le nombre de coupures durant l'irradiation que l'effet prolongé, il est naturel de supposer que son action inhibitrice s'exerce au premier stade de l'attaque du polystyrolène par suite de la faible réactivité des radicaux issus de l'éthanol.

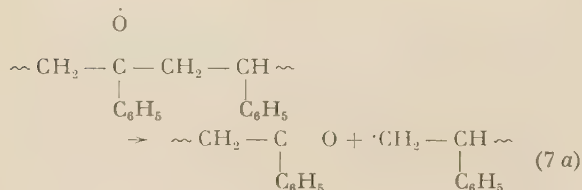
c) *Effets prolongés thermiques.* — Suivant le schéma que nous avons proposé, les effets prolongés thermiques sont dus à la décomposition des peroxydes s'accumulant d'après les réactions (3 *b* et *c*); nous discuterons au paragraphe suivant la nature du produit de la réaction (3 *c*). La décomposition de l'hydroperoxyde POOH comporte comme il ressort des § § *a* et *b* une réaction monomoléculaire et une réaction catalysée par l'acide chlorhydrique et peut-être d'autres produits de la radiolyse du chloroforme, avec l'énergie d'activation globale de 20,2 kc/mole. L'existence d'une réaction en chaîne est peu probable en présence d'air du fait de la stabilité des peroxydes au cours de l'irradiation en présence d'air.

d) *Irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air.* — Nous avons vu au § 5 *a* que les peroxydes responsables des effets prolongés, qui ne sont pas détruits par irradiation en présence d'air, le sont par irradiation en absence d'air. Nous en concluons que ces peroxydes sont décomposés par les radicaux libres non oxygénés produits par les rayonnements ionisants dans le solvant; l'hydroperoxyde POOH sera décomposé suivant le mécanisme souvent proposé pour la décomposition en chaîne des hydroperoxydes, par exemple de l'hydroperoxyde de cumène ([15 a]) ([17]):



$$\mathrm{POOH + R^{\cdot} \rightarrow PO^{\cdot} + ROH} \qquad (9)$$

une partie de l'exothermicité de la réaction (de l'ordre de 25 kc/mole) pouvant être utilisée à la rupture du macroradical $PO^{\bullet}$ suivant la réaction du type (7) :



Les constantes de vitesse données au § 5 *a* pour la dégradation par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air étaient différentes en présence et en absence d'éthanol. Des expériences de contrôle montrent que c'est la présence d'éthanol pendant l'irradiation en présence d'air qui détermine cet effet, alors que l'addition d'éthanol avant l'irradiation en absence d'air ne modifie pas la cinétique.

Il en résulte que c'est la nature des peroxydes formés qui est différente en présence et en absence d'éthanol. Dans le premier cas il est vraisemblable, vu l'affinité de l'éthanol pour les radicaux peroxydiques, qu'il se forme uniquement des hydroperoxydes. Dans le second cas, une partie des peroxydes peuvent être produits par la réaction (3 *c*), où le macroradical peroxydique arracherait un atome d'hydrogène à sa propre chaîne avec au stade suivant fixation d'une seconde molécule d'oxygène sur la nouvelle valence libre et formation d'un tétraperoxyde ou d'un peroxyde interne, qui serait plus stable que l'hydroperoxyde lors de l'irradiation sous vide.

Il est clair que les divers mécanismes proposés ci-dessus le sont sur la seule base de la cinétique de dégradation et doivent être soumis à l'épreuve de l'analyse chimique et spectroscopique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Durup. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 733.
(2) A. Chapiro, J. Durup, M. Fox et M. Magat. — « Simposio internazionale di chimica macromoleculare » Supplement à *la Ricerca Scientifica*, 1955, **25**, 207.
(3) A. Votinov, P. Kobeko et F. Marej. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1942, **16**, 106.
(4) H. H. G. Jellinek. — « Polymer Degradation Mechanisms », *National Bureau of Standards*, circ. 525, 1953, p. 1.
(5) L. A. Wall, M. R. Harvey et M. Tryon. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1306.
(6) J. Cortyl-Lacau. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1954, **31**, 473.
(7) V. Stannett et R. B. Mesrobian. — *Special technical Report* n° V *to the Navy Department*, 1950.
(8) H. H. G. Jellinek. — *J. Polym. Sci.*, 1949, **4**, 1.
(9) W. Hahn et H. Lechtenböhmer. — *Die Makrom. Chemie*, 1955, **16**, 50.
(10) E. W. R. Steacie. — « *Atomic and free Radical Reactions* » New York, 1954, vol. II, p. 682.
(11) C. F. Cullis et C. N. Hinshelwood. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **2**, 117.
(12) N. A. Bakh et N. I. Popov. — « *Sbornik rabot po radiaçonnoj khimii* », Moscou, 1955, p. 156.
(13) W. C. Reynolds et I. M. Kolthoff. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 969.
(14) H. C. Bailey et G. W. Godin. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 68.
(15) *a*) R. G. W. Norrish et M. H. Searby. — *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A 237**, 464.
b) M. S. Kharasch, A. Fono et W. Nudenberg. — *J. Org. Chem.*, 1951, **16**, 105.
(16) G. A. Russell. — *Chem. and Ind.*, 1956, **49**, 1483.
(17) *a*) M. S. Kharasch, A. Fono et W. Nudenberg. — *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 753.
b) G. H. Twigg. — *Disc. Faraday Soc.*, 1953, **14**, 240.
c) A. V. Karjakin, V. A. Nikitin et A. N. Sidorov. *Zh. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 1624.

N° 76. — ÉTUDE DU BARBOTEUR ÉLÉMENTAIRE, CLÉ DE L'ÉTUDE DES COLONNES RECTIFICATRICES

par R. MESTRES

[*Laboratoire d'Analyse et Toxicologie. Faculté de Pharmacie, Montpellier.*]

(Manuscrit reçu le 11.6.57.*)*

SOMMAIRE

L'étude du barboteur élémentaire montre que l'équilibre liquide vapeur est réversible et quasi-instantané lorsque liquides et vapeurs entrent en contact. L'expérience montre qu'une fraction de la phase en mouvement (la phase vapeur) échappe à toute action sur la phase antagoniste et diminue ainsi l'efficacité de l'appareil. Elle montre les limites étroites de l'influence perturbatrice de la non homogénéité des phases, observée seulement lorsque la vapeur est en régime non turbulent et que le liquide est en couche épaisse et immobile.

Ces résultats montrent tout l'intérêt de l'étude du régime des fluides dans les colonnes.

Les multiples facteurs intervenant simultanément dans le processus de la rectification rendent mal aisée l'interprétation des résultats expérimentaux, le plus souvent contradictoires.

Pour dépouiller le phénomène principal : l'équilibre entre le liquide et la vapeur de tous les phénomènes accessoires, il nous a paru utile de procéder à une étude de l'échange entre liquide et vapeur au cours d'un seul barbotage ou même d'un seul contact par « léchage ».

Dynamique de l'équilibre liquide-vapeur dans un barboteur élémentaire.

Notations :

y_0 concentration du corps A dans la vapeur primaire (composée du mélange des corps A et B) à l'entrée du barboteur. La concentration sera exprimée indifféremment en :
- — gramme de A par g de mélange.
- — concentration molaire de A par kg de mélange.
- — fraction molaire de A pour une molécule de mélange.

G débit de la vapeur primaire en g/mn (ou en molécule g/mn).

s durée du fonctionnement en mn (on a choisi la lettre s et non t pour réserver cette dernière lettre au taux de reflux $t = L/G$ des colonnes rectificatrices.

Y quantité de vapeur émise par la chaudière pendant la durée s (en g ou en molécule g).

L quantité de liquide placé à l'origine dans le barboteur (en g ou en molécule g).

x_1 concentration de A dans le liquide à l'instant s.

χ constante de volatilité ou rapport de la concentration de la substance dissoute dans la vapeur à sa concentration dans le liquide.

y_1^+ concentration de la vapeur en équilibre avec le liquide de concentration x_1 : $y_1^+ = \chi x_1$.

Q quantité de corps A recueillie dans le distillat après le barboteur pendant la durée s, en g ou en molécule g.

y_1 $\left(\text{ou } \dfrac{dQ}{dY}\right)$ concentration de A dans le distillat à l'instant s.

K_1 coefficient d'entraînement : rapport constant du titre de la vapeur issue du barboteur au titre du liquide du barboteur au même instant.

h_l coefficient d'homogénéité de la phase liquide, rapport du titre moyen de la phase au titre de la phase à l'interface.

h_v coefficient d'homogénéité de la phase vapeur.

Entraînement à la vapeur.

M. JAULMES a étudié l'entraînement à la vapeur d'eau des acides volatils en solution aqueuse diluée [1].

L'équation (1) permet de connaître la marche d'un tel entraînement. La masse A_1 d'acide distillé lorsque

G.s grammes de vapeur ont barboté pendant s mn à un débit de G g/mn dans L g de liquide contenant A_0 g d'acide volatil est donnée par la relation :

(1) $$A_1 = A_0(1 - e^{-K_1(G/L)s})$$

où K_1 est le coefficient d'entraînement de l'acide dans le barboteur utilisé.

Le coefficient d'efficacité E_J du barboteur est le rapport du coefficient d'entraînement K_1 à la constante de volatilité χ de l'acide dissous :

(2) $$E_J = (K_1/\chi)$$

Il résulte des travaux de M. Jaulmes que le coefficient d'efficacité E_J d'un barboteur est indépendant des coefficients de volatilité χ des acides volatils en solution aqueuse mis en œuvre.

Nous écrirons l'équation de l'entraînement à la vapeur sous les formes suivantes, par analogie avec les équations données plus loin pour le phénomène inverse.

(3) $$A_1 = A_0(1 - e^{-E_J\chi(G/L)s})$$

(4) $$\log\left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) = - E_J\chi(G/L)\log e.s$$

Lavage d'une vapeur.

Pour compléter ces recherches, nous avons envisagé le phénomène inverse : celui du lavage d'une vapeur mixte dans un solvant pur liquide [2].

Cette étude est basée sur la conception suivante[3] des phénomènes d'échange liquide-vapeur dans un barboteur :

— dans un appareil donné les conditions dans lesquelles s'effectue le barbotage permettent à toutes les molécules d'une fraction E_s de la vapeur primaire de concentration y_0 de pénétrer dans la phase liquide;

— l'équilibre des phases liquide et vapeur est quasi-instantané à l'interface des phases en contact de sorte qu'à la sortie de l'appareil la fraction E_s de la vapeur s'est mise en équilibre de titre avec le liquide dont la concentration est devenu égale à x_1. Cette fraction E_s de la phase vapeur sort du barboteur à la concentration y_1^+ :

$$y_1^+ = \chi x_1$$

La deuxième fraction $(1 - E_s)$ de la vapeur primaire traverse le barboteur sans prendre part à l'échange liquide-vapeur et sa concentration demeure inchangée. A la sortie de l'appareil, les deux fractions se retrouvent intimement mélangées et la concentration y_1 du distillat devient la résultante des concentrations des deux fractions citées :

$$y_1 = (1 - E_S)y_0 + E_S y_1^+$$

(5) $$y_1 = (1 - E_S)y_0 + E_S\chi x_1$$

La concentration x_1 de la phase liquide de masse L peut à chaque instant être déterminée en fonction des quantités de substance dissoute qui sont entrées (y_0 Gs) et qui sont sorties (Q) du barboteur :

(6) $$x_1 = \frac{y_0 Gs - Q}{L}$$

D'autre part, la concentration y_1 de la vapeur à la sortie du barboteur varie avec la durée de la distillation puisque la quantité Q — à l'inverse de Gs — n'est pas débitée à un régime invariable. Ainsi :

(7) $$y_1 = \frac{dQ}{ds}$$

L'équation (5) devient donc :

$$\frac{dQ}{ds} = (1 - E_S)y_0 + E_S\chi\frac{y_0 Gs - Q}{L}$$

ou encore :

(8) $$\frac{dQ}{ds} + \frac{E_S\chi}{L}Q = (1 - E_S)y_0 + E_S\chi y_0(G/L)s$$

équation différentielle du premier ordre — variables Q et s — dont la résolution donne :

(9) $$y_1 = y_0(1 - E_S e^{-E_S\chi(G/L)s})$$

Homogénéité des phases.

Pour tenir compte d'un éventuel gradient de concentration depuis l'interface jusqu'aux parties les plus éloignées de chaque phase, nous avons introduit des coefficients d'homogénéisation des phases, égaux par convention au rapport du titre moyen de la phase au titre de la phase à l'interface, soit :

(10) $$h_l = (x_{1m}/x_{1s})$$

dans la phase liquide

(11) $$h_v = (y^+_{1m}/y^+_{1s})$$

dans la phase vapeur, abstraction faite de la fraction $(1 - E_s)$ inactive qui ne présente pas de gradient de concentration.

Les équations précédentes deviennent :

$$y_1 = (1 - E_S)y_0 + E_S\chi x_{1m}(h_v/h_l)$$

$$y_1 = y_0[1 - E_S e^{-E_S\chi_v(G/L)(h_v/h_e)s}]$$

Détermination graphique de l'efficacité E.

La valeur de l'efficacité E_s de barbotage peut dès lors [4] être déterminée graphiquement d'après la

relation :

(12) $\log (1 - y_1/y_0)$
$$= \log E_S - [E_S \chi (G/L)(h_V/h_l) \log e] s.$$

L'ordonnée à l'origine du diagramme tracé sur papier semi-logarithmique :

$$\log (1 - y_1/y_0)$$

en fonction de la durée de la distillation s, donne directement E_s (voir fig. 1).

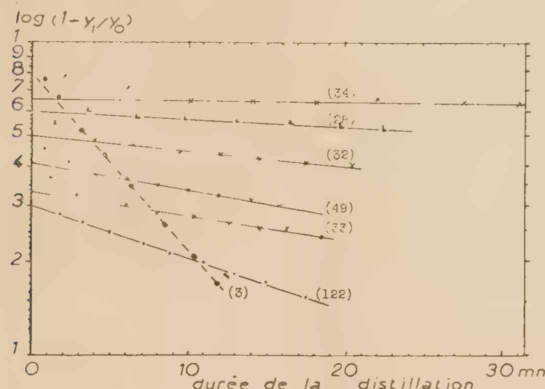


Fig. 1.

Mesure graphique de l'efficacité de léchage ou de barbotage E_s. Quelques exemples d'application se rapportant à des expériences effectuées [voir bibliographie (2)].

Le rapport de la pente réelle de la droite tracée à la pente théorique idéale calculée en admettant :

$$h_v/h_1 = 1/1 = 1$$

indique la valeur du rapport des coefficients : h_v/h_l.

Il faut tenir compte toutefois, d'une erreur possible de 5 % sur la détermination des valeurs des pentes réelles et théoriques.

Efficacité normale de léchage.

Pour interpréter les résultats des mesures avec différents binaires il était nécessaire de rapporter l'efficacité de barbotage à une surface définie et d'utiliser un dispositif donnant une efficacité constante dans une large échelle de vitesses de distillation.

Ces conditions sont réalisées en faisant circuler sur un liquide, au repos ou non, une nappe de vapeur issue de deux orifices latéraux d'un tube vertical ouvert à 2,5 cm au-dessus de la surface du liquide. Des récipients de diverses capacités ont permis l'étude de plusieurs surfaces d'échange. La figure 2 montre l'un des dispositifs utilisés.

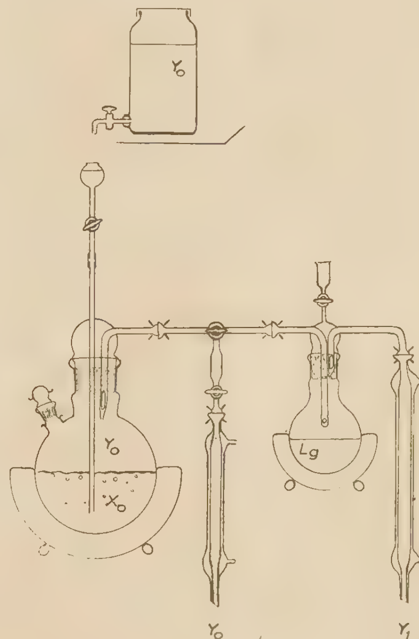


Fig. 2. — Schéma du montage du barboteur élémentaire.

Deux séparateurs (type BERTRAND) doivent y être adaptés pour recueillir les distillats dans les essais sous pression réduite.

Les mélanges d'épreuves sont indiqués au tableau I.

TABLEAU 1. —

Binaires utilisés	Concentration de la vapeur y_0 à l'entrée du barboteur	Nature du liquide dans le barboteur	Pression en mm Hg
Solution aqueuse d'acide acétique	0,7 N/10	H_2O	760-500 210-190
Solution alcoolique de butyrate d'éthyle	0,34 N/10	CH_3CH_2OH	760
$(CCl_4) - (C_6H_6)$	0,30 (*) 0,48 0,70	C_6H_6	760-305
$(C_6H_5Cl) - (C_6H_5C_2H_5)$	0,60 (*)	$C_6H_5C_2H_5$	760-150 54
$(SO_2 - H_2O) - (NaOH - H_2O)$	0,01 N	NaOH, H_2O	760
$(HCl - H_2O) - (NaOH - H_2O)$	5,4 N	NaOH, H_2O	760

(*) En fraction molaire.

Dans un barboteur à léchage de ce type, l'efficacité E_s est d'abord toujours relativement élevée et très sensiblement différente d'un binaire à l'autre aux faibles vitesses.

La figure 3 montre les différences observées dans l'un des barboteurs utilisés. Ainsi pour un débit de

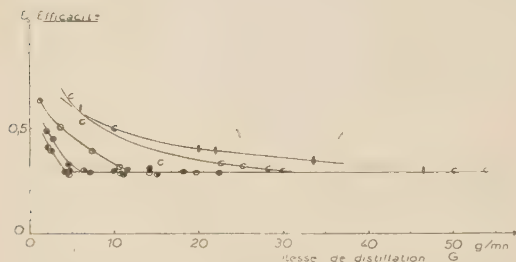


Fig. 3. — Variation de l'efficacité de léchage d'un barboteur en fonction de la vitesse de distillation en g/mn avec différents binaires.

Sol. aq. diluée d'ac. acétique sous	760	mmHg	0
	500	—	●
	210	—	-●-
	90	—	Φ
Binaire ($C\,Cl_4$ — C_6H_6) —	760	—	c
	305	—	c'
Binaire (C_6H_5Cl — $C_6H_5C_2H_5$) —	760	—	0
	150	—	θ
	54	—	0

4 g/mn par exemple l'efficacité de l'appareil choisi est respectivement égale à :

0,3	avec la solution aqueuse sous	90	mmHg
0,36	— —	— 210	—
0,49	— —	— 760	—

0,61 avec le système (NaOH, H_2O-HCl, H_2O) sous 760 mm Hg
0,65 — (C_6H_5Cl — $C_6H_5C_2H_5$) — — —
0,68 — (C_6H_6 — CCl_4) — — —

Cependant, l'efficacité diminue dans tous les cas lorsque la vitesse augmente et elle tend vers une valeur commune à tous les binaires, constante sur une appréciable échelle de vitesses réalisées au laboratoire.

Cette efficacité commune sera appelée « *efficacité normale* » du barboteur.

L'expérience a montré qu'elle était *indépendante* d'autre part de trois facteurs importants :

a) *de la pression :* entre 50 et 760 mmHg avec la solution aqueuse diluée d'acide acétique, le binaire (C_6H_6 — CCl_4) et le binaire (C_6H_5Cl — $C_6H_5\,C_2H_5$);

b) *des réactions chimiques qui peuvent intervenir entre la vapeur et une substance non volatile dissoute dans le liquide.*

L'étude du lavage d'une vapeur acide — HCl ou SO_2 — par une solution alcaline — NaOH — suffisamment concentrée a montré que la fixation irréversible d'un constituant de la vapeur dans la phase liquide ne modifiait pas les règles du lavage de la vapeur par le liquide.

La réaction chimique peut être moins rapide que le phénomène d'échange liquide-vapeur, en ce cas l'on assiste à une diminution apparente de l'efficacité, une partie de l'acide ayant pris part à l'équilibre ne pouvant pas être fixée par le liquide du barboteur.

Par exemple, avec le système :



$$(SO_2 — H_2O — NaOH),$$

lorsque les vapeurs acides : 0,005 à 0,07 N en SO_2, débitées à une vitesse réduite : $G = 3$ à 5 g/mn, sont lavées dans un barboteur contenant une solution de NaOH 0,1 N, l'efficacité de l'appareil est réduite de 10 % environ.

Inversement, lorsque la réaction chimique est suffisamment rapide, l'efficacité E_s n'est pas augmentée, même en présence d'un grand excès de solution alcaline.

Dans nos conditions expérimentales, la réaction chimique :



$$SO_2 + 2NaOH \quad = \quad SO_3Na_2 + H_2O$$

est plus rapide que l'équilibre physique entre liquide et vapeur lorsque le produit :

(13) $[SO_2][NaOH]^2$
soit : $(E_sGy_0)[NaOH]^2$

proportionnel à la vitesse de v la réaction chimique,

$$v = k[SO_2][NaOH]^2$$

est supérieur à 0,02.

L'efficacité normale n'est pas augmentée dans ce cas, même en opérant avec un grand excès de solution alcaline.

Réalisé avec une vapeur riche en acide chlorhydrique (acide de Roscoe) et une solution d'hydroxyde de sodium 4 N, le lavage s'accompagne de phénomènes thermiques dus à la dissolution et à la neutralisation de l'acide chlorhydrique qui augmentent en apparence l'efficacité en volatilisant une certaine quantité d'eau, ce qui a pour effet de diminuer la concentration de l'acide à la sortie de l'appareil.

Après correction de cet effet, le calcul montre que l'efficacité normale est bien égale à celle indiquée par les autres mélanges.

c) *elle est indépendante du sens dans lequel s'effectue l'équilibre.*

On retrouve une efficacité E_s identique en opérant par lavage ou par entraînement lorsque l'on opère dans des ballons à fond rond.

Ce phénomène a été vérifié avec la solution aqueuse diluée d'acide acétique pour quatre barboteurs dont

l'efficacité normale était respectivement égale à :

0,79 — 0,42 — 0,29 et 0,24.

Vitesse critique et régime des fluides.

Nous avons indiqué plus haut (voir la fig. 3) que l'efficacité d'une surface déterminée était liée à la nature des binaires aux faibles vitesses de distillation et pratiquement jusqu'à la vitesse pour laquelle on observe l'efficacité normale stable. Cette dernière vitesse que nous appellerons « vitesse critique » est liée à la nature du binaire et à la pression sous laquelle on opère.

C'est la comparaison des vitesses critiques sous diverses pressions qui nous a conduit aux résultats qui vont suivre.

Dans le cas des solutions aqueuses, la vitesse critique G_c est reliée expérimentalement à la pression p mm Hg par la relation

(14) $$G_c/\sqrt{p} = 0{,}40 \pm 0{,}04$$

La représentation graphique donne en effet :

$$\log Gc = a \log p - \log b$$

avec :

a compris entre 0,48 et 0,53
b — 0,35 et 0,44

dans l'approximation la plus large.

En admettant :

$$a = 0{,}5$$

et $$\log b = 0{,}40 \pm 0{,}02$$

on obtient la relation (14).

Qu'elle est la signification de cette relation?

On sait que la densité d'un gaz ρ_v est proportionnelle à la pression

$$\rho_v = K \frac{p}{T}$$

d'où

$$p = K'\rho_v T$$

En remplaçant p par sa valeur, la relation (14) devient :

$$\frac{G_c}{\sqrt{\rho_v}} = K''\sqrt{T}$$

Les variations de $\sqrt{T}$ au cours des expériences réalisées entre $p = 90$ mm Hg et $p = 760$ mm Hg ne dépassant pas 3 à 4 %, approximation du même ordre que celle des mesures de G_c, pratiquement :

(15) $$\frac{G_c}{\sqrt{\rho_v}} = K'''$$

Cette relation est effectivement confirmée par le tracé de la droite :

$$\log G_c = 0{,}5 \log \rho_v + \log 16$$

La relation (15) n'est autre que l'expression de la force d'entraînement τ_0 de la vapeur en régime turbulent :

(16) $$\tau_0 = \frac{1}{2} f \frac{G^2}{\rho_v}$$

appelée équation de FANNING ou de DARCY [5].

La relation (15) montre que la vitesse critique, exprimée en fonction de la force d'entraînement exercée par la vapeur est indépendante de la pression avec la solution aqueuse d'acide acétique.

Cette relation est générale et on constatera qu'elle s'étend à tous les binaires étudiés en portant sur un même graphique l'efficacité E_s en ordonnée en fonction de

$$G^2/\rho_v$$

ou plus simplement en fonction de

$$G/\sqrt{\rho_v}$$

au lieu de G.

Les courbes relatives à tous les binaires étudiés, sous différentes pressions, représentant la variation de l'efficacité en fonction de la force d'entraînement $G/\sqrt{\rho_v}$ se superposent en effet en une seule courbe (fig. 4).

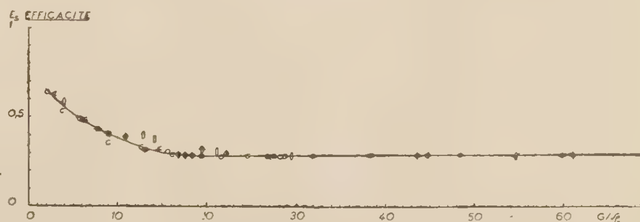


Fig. 4. — Variation de l'efficacité de léchage d'un barboteur en fonction de la force d'entraînement exercée par la vapeur, avec différents binaires.
Les références sont indiquées sous la figure 3.

La vitesse critique de chaque binaire correspond donc toujours à une force d'entraînement identique dans un barboteur déterminé. Elle correspond au passage définitif de la vapeur en régime turbulent, passage qui est directement lié aux caractéristiques aérodynamiques de l'appareil.

Ce changement de régime peut être apprécié par l'étude des coefficients d'homogénéité des phases.

Pour la phase vapeur, le coefficient d'homogénéité h_v

(11) $$h_v = y^+_{1m}/y^+_{1s}$$

témoin d'un écoulement laminaire de la vapeur ne

peut être observé qu'au-dessous des vitesses critiques et pour de très faibles vitesses de distillation.

Nos mesures n'indiquant que la valeur du rapport

$$h_V/h_l$$

il est indispensable d'opérer avec une faible couche de liquide agité mécaniquement pour qu'elle soit homogène, soit $h_l = 1$.

Dans ces conditions nous avons pu observer avec la solution aqueuse diluée d'acide acétique des valeurs de h_v voisines de 0,75, au-dessous d'un débit G = 2 g/mn.

Pour la phase liquide, le coefficient d'homogénéité h_l

$$h_l = x_{1m}/x_{1s} \tag{10}$$

peut être observé, notamment avec la solution aqueuse diluée d'acide acétique en opérant dans des appareils à fond plat et à parois latérales cylindriques dès que la couche de liquide dépasse 1 cm.

$1/h_l$ est alors sensiblement proportionnel à l'épaisseur de la couche, en cm, jusqu'à 3 cm. Cependant les courants de convection ainsi que la force d'entraînement exercée par la vapeur qui circule sur la surface du liquide contribuent à l'agitation de la masse liquide et favorisent l'homogénéisation.

Il est intéressant de noter que dans les mêmes conditions opératoires, l'homogénéité de la phase liquide est nettement plus grande avec le binaire (CCl_4 — C_6H_6) ou le mélange (éthanol-butyrate d'éthyle) qu'avec la solution aqueuse diluée d'acide acétique.

Il existe un gradient de concentration dans la phase vapeur en régime laminaire aux très faibles vitesses de distillation, et un gradient de concentration dans la phase liquide au repos lorsque son épaisseur est supérieure à 1 cm.

Dans ces cas on observera que l'*efficacité globale* est différente de E_s, efficacité de la surface, et que cette efficacité globale, est variable avec le binaire.

Cette *efficacité globale* peut être précisée dans le cas du lavage par l'efficacité selon MURPHRÉE [6] qui devient avec nos notations :

$$E_{MV} = \frac{y_0 - y_1}{y_0 - y_1^+} \tag{17}$$

soit

$$E_{MV} = E_S \frac{y^0 - \chi x_{1m}(h_V/h_l)}{y_0 - \chi x_{1m}} \tag{18}$$

et dans le cas de l'entraînement à la vapeur par l'efficacité E_J selon M. JAULMES

$$E_J = K_1/\chi \tag{2}$$

soit :

$$E_J = E_S(h_V/h_l) \tag{19}$$

Indiquons à titre d'exemple que nous avons obtenu :

E_{MV} = 0,54-0,57 dans le cas du lavage.

E_s = 0,54-0,55 dans le cas de l'entraînement à la vapeur pour E_s = 0,61 lorsque la couche liquide aqueuse atteignait 2,55 cm alors que dans les mêmes conditions E_{MV} est égal à E_s avec le mélange alcoolique.

Relation entre l'efficacité de léchage et la surface de contact des phases.

Pour obtenir une relation entre l'efficacité de léchage et la surface active du liquide, nous avons mesuré l'efficacité normale E_s donnée par sept barboteurs offrant des surfaces circulaires différentes : leurs rayons variant de 3,2 à 8,6 cm.

Nous avons obtenu [1] une relation de la forme :

$$1 - E_S = e^{-(r/C)} \tag{20}$$

où r est le rayon de la surface liquide circulaire en cm et C une constante numérique caractéristique d'un type d'appareil. $C = 10{,}2 \pm 0{,}1$ pour la série des sept barboteurs utilisés.

Quelle signification peut-on donner à une telle relation?

L'étude précédente ayant montré que les molécules d'acide chlorhydrique ou d'anhydride sulfureux de la fraction ($1 - E_s$) de la vapeur sortaient du barboteur contenant de la soude en quantité et a une concentration suffisamment élevée pour les retenir, il est évident que ces molécules n'ont pas pénétré dans le liquide.

Elles ne l'ont pas frappé également puisque la surface du liquide est renouvelée plusieurs millions de fois par seconde [8].

Le phénomène étudié intéressant un très grand nombre de molécules réelles, la relation (20) nous apparaît comme une loi de probabilité d'absence de choc entre les molécules de la vapeur et la surface du liquide, loi analogue à la fonction $f(x)$ donnant la probabilité pour qu'une molécule parcoure sans choc le chemin x :

$$f(x) = e^{-(x/l)} \tag{21}$$

en désignant par l le libre parcours moyen.

La caractéristique C ayant les dimensions d'une longueur pourrait être la distance moyenne parcourue sans choc avec la surface du liquide dans ces types d'appareils.

Lorsque le flux de vapeur a atteint un régime turbulent, l'efficacité d'un barboteur résulte d'un phénomène uniquement statistique relevant de deux grandeurs fondamentales :

— la distance franchie r par la vapeur au-dessus de la surface du liquide;

— une caractéristique aérodynamique C de l'espace occupé par la vapeur au-dessus de la surface du liquide.

Cette dernière grandeur peut être assimilée à une distance moyenne librement parcourue par la vapeur sans choc entre ses molécules et la surface du liquide.

L'efficacité sera d'autant plus grande que la distance parcourue au-dessus du liquide sera plus longue et ue le parcours moyen franchissable sans choc entre molécules vaporisées et liquides sera plus faible.

Application à l'étude des colonnes rectificatrices.

Les résultats précédents peuvent être transposés sur le plan des colonnes rectificatrices.

En premier lieu il apparaîtrait opportun de tracer les courbes de l'efficacité des colonnes, c'est-à-dire de leur H.E.T.P. (hauteur équivalente à un plateau théorique) ou encore du nombre de plateaux théoriques auquel elles équivalent, non plus en fonction de la vitesse de distillation, en poids, en volume ou en molécules grammes par unité de temps, mais en fonction de la force d'entraînement développée par la phase vapeur.

Cette force d'entraînement est porportionnelle, en régime turbulent, à l'expression :

$$G^2/\rho_v$$

Cette force s'exerçant dans les colonnes sur le liquide qui reflue de la tête, il apparaît immédiatement que l'engorgement surviendra lorsque cette pression équilibrera le poids du liquide de reflux, c'est-à-dire lorsque :

$$G^2/\rho_v = k\rho_l$$

en désignant par ρ_l la densité du liquide
et par k une caractéristique de la colonne donnant son point d'engorgement avec tous les binaires.

Il y aura donc intérêt à tracer des courbes du nombre de plateaux théoriques — ou de la H.E.T.P. — en fonction de :

$$G^2/\rho_v\rho_l$$

Cette représentation mettra en évidence la force d'entraînement susceptible de créer l'engorgement de la colonne, force commune à tous les mélanges.

Peters et Cannon (9) ont d'ailleurs établi une relation analogue par l'analyse dimentionnelle.

Des échanges aussi différents en apparence que ceux réalisés avec les mélanges suivants :

(eau-acides gras volatils); (alcool éthylique-esters);

(benzène-tétrachlorure de carbone); (éthylbenzène-chlorobenzène);

(anhydride sulfureux-hydroxyde de sodium-eau);

(acide chlorhydrique-hydroxyde de sodium-eau)

n'ont pu être réalisés au même degré dans le même barboteur qu'à la condition que les échanges entre phases soient pratiquement instantanés.

Il faut en conclure que dans les colonnes comme dans les barboteurs l'état d'équilibre réalisé entre liquide et vapeur est le résultat d'un phénomène statistique quasi instantané.

Si dans une colonne la surface d'échange liquide-vapeur peut être la même aux vitesses correspondantes avec différents mélanges d'épreuve, la variation de la H.E.T.P. en fonction de la variable :

$$G^2/\rho_v\rho_l$$

sera représentée par une seule courbe. Cette condition peut être réalisée dans une colonne à plateaux, simple succession de barboteurs élémentaires. Nous l'avons observé avec la colonne de Charles (10).

On obtiendra par contre diverses courbes ayant sensiblement les mêmes extrémités si les surfaces d'échange sont différentes : en particulier si les liquides ne se répartissent pas de la même manière sur les garnissages des colonnes garnies.

Les divergences observées dans l'efficacité des colonnes ne proviennent donc pas d'une différence de vitesse de réalisation de l'équilibre dues à des différences de volatilité ou de concentration, l'équilibre étant toujours quasi instantané, mais simplement l'interférence des conditions mécaniques et physiques dans lesquelles sont placées les phases en contact qui empêchent que toutes les parties d'une phase viennent en contact avec l'autre.

Les écarts dus à la différence d'homogénéité des phases ne peuvent s'observer que si l'une au moins des phases est en régime laminaire. Il paraît peu probable que la phase liquide en mouvement réduite à quelques mm ou quelques dixièmes de mm d'épaisseur puisse posséder un tel gradient.

A l'image du barboteur à léchage, c'est la distance r parcourue par la vapeur sur le film liquide refluant et l'espace qu'elle occupe dans la colonne qui déterminent l'efficacité d'une colonne rectificatrice.

CONCLUSION

Par l'étude de l'entraînement à la vapeur comme par l'étude du lavage d'une vapeur — que nous avons pu mettre en équation — nous avons étudié l'efficacité du barbotage ou du léchage d'une vapeur en mouvement sur une phase liquide immobile.

L'efficacité de ce contact vapeur-liquide varie avec la nature des binaires, l'appareillage et la vitesse de la vapeur lorsque celle-ci est inférieure à une certaine limite. A partir de cette vitesse limite l'effi-

cacité du léchage devient constante pour les binaires très variés que nous avons étudiés, elle est indépendante de la pression, des réactions chimiques qui peuvent se produire entre les constituants et du sens dans lequel s'effectue l'échange entre phases.

La vitesse critique à partir de laquelle cette efficacité devient constante est proportionnelle à la racine carrée de la densité de la phase gazeuse en mouvement. Tous les binaires ont la même courbe représentative de l'efficacité de barbotage en fonction de $G/\sqrt{\rho_v}$.

Nous avons indiqué une relation empirique entre l'efficacité et le chemin parcouru dans un barboteur élémentaire par la vapeur au-dessus de la surface du liquide.

L'application de ces observations à l'étude du fonctionnement des colonnes rectificatrices a été abordée. Une colonne donnée devrait présenter la même H.E.T.P. quel que soit le mélange d'épreuve à la condition qu'on la fasse travailler pour la même valeur de la fonction :

$$G^2/\rho_v\rho_r$$

Toutes les fois qu'on observe une H.E.T.P. différente on doit en conclure que d'autres phénomènes interviennent et en particulier une modification dans l'état de mouillage des garnissages qui modifie la surface d'échange liquide-vapeur, l'espace occupé par la vapeur et son mouvement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. JAULMES. — *Thèse Pharm. Sup.*, Montpellier, 1932; *Bull. Soc. chim.*, 1932, **51**, 590; 1934, **1**, 491; 1935, **2**, 458; *Chim. et Ind.*, 1935, **33**, 1045 et 1321; *Bull. Soc. chim.*, 1957, 5e série, **4**, 157.
(2) R. MESTRES. — *Thèse Doct. Scs. Phys.*, Montpellier, 1955, 139-227.
(3) *Idem.* — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **3**, 285.
(4) *Idem.* — 1954, **6**, 714 (2) et 1955, **11-12**, 1391.
(5) J.H. PERRY, — *Chemical Engeneers' Handbook*, Mc Graw-Hill, N.-Y., 1941, 805-809.
(6) MURPHREE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 747, 960.
(7) R. MESTRES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **6**, 714 (3).
(8) d'après G. EMSCHWILLER. — *Chimie-Physique*, Presses Univers. France, 1951, II, 707.
(9) PETERS et CANNON. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1452.
(10) P. JAULMES et R. MESTRES. — *Bull. Soc. chim.*, 1953, **10**, 916, (V).

N° 77. — ABAISSEMENT DES FRÉQUENCES DES HALOGÉNURES D'HYDROGÈNE AU PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT DISSOUS

Étude théorique,

par Jean LASCOMBE et Marie-Louise JOSIEN

[*Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 29.5.57.)

SOMMAIRE

Les théories de Kirkwood et de Bauer et Magat rendent compte de l'abaissement des fréquences de valence quand on passe de l'état gazeux à l'état dissous. L'application quantitative en est faite à la série des halogénures d'hydrogène; les résultats calculés sont comparés aux résultats expérimentaux; cet examen met en évidence le rôle important d'un changement d'état interne de la molécule. Quelques corrélations entre diverses grandeurs physiques et la sensibilité d'un vibrateur X — H à l'action des solvants sont discutées.

I. — Introduction.

De nombreux travaux de spectroscopie infrarouge ont montré que la vibration d'une molécule diatomique a une fréquence plus basse à l'état dissous, ν_{sol}, qu'à l'état gazeux, ν_g. Il en est de même pour la vibration de valence d'un groupe d'atomes — X — Y. A grande dilution dans les solvants non polaires, la variation de fréquence, $\Delta\nu$, et la constante diélectrique du solvant, ε, vérifient la relation de Kirkwood, Bauer, Magat.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = - C \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{(I)}$$

le facteur C dépendant seulement du vibrateur considéré [1, 2].

Il est apparu progressivement que les variations de C étaient significatives [3]; il devenait donc intéressant de reprendre l'étude de ce facteur dont la signification théorique avait déjà été donnée par Kirkwood, West et Edwards [4] et par Bauer et Magat [5]. Dans le présent mémoire, nous nous proposons d'appliquer les théories de ces auteurs à la série des halogénures d'hydrogène, molécules faciles à comparer et pour lesquelles on a mesuré des constantes C très différentes [6]. Nous discuterons ensuite la validité des hypothèses de départ et nous tenterons de préciser la signification de C. Enfin, nous examinerons quelques corrélations entre le facteur C et diverses grandeurs physicochimiques.

II. — Théorie de KIRKWOOD, BAUER et MAGAT.

Afin de pouvoir analyser l'influence du solvant sur le vibrateur, on est conduit à évaluer l'énergie d'interaction W. On suppose en premier lieu que les forces de répulsion envisagées par Bayliss [7] dans sa théorie de l'effet cage ont un rôle négligeable. Ces forces tendraient en effet à augmenter la fréquence du vibrateur au passage de l'état gazeux à l'état dissous et cela d'une manière indépendante de la constante diélectrique (*). En second lieu, on admet que parmi les forces de Van der Waals, les forces de London ont un effet du second ordre sur les vibrations des noyaux. Cette double hypothèse limite le calcul aux seules forces électrostatiques classiques (forces de Keesom et de Debye). Le milieu est considéré comme un continu de constante diélectrique ε dans lequel la molécule du soluté creuse une sphère de rayon a. Si le dipôle, de moment μ, de la molécule de soluté, variable avec l'élongation de la liaison x, est placé au centre de la sphère, il vient :

$$W = - \frac{\mu^2}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{(II)}$$

(*) Des travaux récent sont montré toutefois que sous hautes pressions, pour certains vibrateurs et dans certains solvants, on peut observer une telle augmentation de fréquence [8].

Ce modèle est à rapprocher de celui d'ONSAGER dans sa théorie des diélectriques (9). Pour des solutions très diluées dans un solvant non polaire où seules les forces de DEBYE agissent et où $\varepsilon \neq n^2$, la proportionnalité observée pour un même vibrateur entre les deux expressions :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

montre que l'hypothèse du diélectrique continu est une première approximation satisfaisante (2). On a essayé récemment de tenir compte d'une distribution non homogène des molécules du solvant au voisinage des molécules du soluté (10); nous ne le ferons pas dans le présent travail.

L'analyse du mécanisme d'interaction du solvant et du vibrateur permet de distinguer à la suite des travaux de KIRKWOOD et de BAUER et MAGAT deux effets qui correspondent à des phénomènes physiques différents; le facteur C, peut être considéré comme une somme de deux termes

$$C = C_1 + C_2 \tag{III}$$

C_1 et C_2 correspondant à ce que nous appellerons « effet KIRKWOOD » et « effet BAUER-MAGAT ».

a) *Effet* KIRKWOOD.

Pour KIRKWOOD, la variation du moment dipolaire au cours de la vibration entraîne une polarisation du milieu à la même fréquence; il en résulte une modification Δk de la constante de force du vibrateur.

Si l'on développe μ en fonction de l'élongation du vibrateur x

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 x + \mu_2 x^2 \cdots \tag{IV}$$

où μ_0 = moment dipolaire moyen,

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{x=0}, \quad \mu_2' = \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_{x=0}$$

et si l'on suppose μ_2 négligeable, il vient

$$\Delta k = -\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = -\frac{2\mu_1^2}{a^3}\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

On trouve ainsi en première approximation

$$C_1 = \frac{\mu_1^2}{a^3 k} \tag{V}$$

k étant la constante de force du vibrateur dans le vide.

WEST et EDWARDS (4) ont calculé la valeur de C_1 pour l'acide chlorhydrique et ont constaté qu'elle ne correspondait pas à la mesure expérimentale de C.

b) *Effet* BAUER-MAGAT

Ces auteurs ont montré que l'énergie d'interaction moyenne, en modifiant l'équilibre du vibrateur, perturbe aussi son état fondamental. Cette perturbation entraîne une variation de la fréquence : la longueur de liaison s étant augmentée d'une valeur x_0 et le nuage électronique déformé. Les auteurs admettent toutefois que ce dernier effet électronique, est du second ordre.

On écrit :

$$x_0 = \frac{1}{k}\,\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{2\mu_0\mu_1}{a^3 k}\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \tag{VI}$$

Si l'on exprime la constante de force K en fonction de la longueur de liaison par l'expression

$$K = k - lx \tag{VII}$$

où l est un facteur d'anharmonicité évalué par développement de la fonction de MORSE (Cf. appendice), il vient en première approximation :

$$C_2 = \frac{l}{k^2}\,\frac{\mu_0\mu_1}{a^3} \tag{VIII}$$

III. — Calcul des effets KIRKWOOD et BAUER-MAGAT pour les molécules XH dissoutes dans le tétrachlorure de carbone.

Nous effectuerons ce calcul à divers degrés d'approximation :

a) *Application directe des relations précédentes.*

A l'exception des rayons moléculaires et des charges, la valeur des diverses grandeurs physiques qui interviennent dans le calcul sont réunies en appendice dans le tableau V. Le tableau I permet la compa-

TABLEAU I

Rayon moyen des molécules XH (en Å).

	R	a	ρ
FH	2,0	1,7	1,36
ClH	2,3	2,0	1,81
BrH	2,3	2,1	1,95
IH	2,6	2,3	2,16

R = rayon des molécules calculé à partir du volume moyen.
a = rayon d'action de la molécule utilisé dans le calcul, paramètre choisi semi-arbitrairement.
ρ = rayon ionique de PAULING d'après W. HUCKEL. Structural chemistry of inorganic compounds (II) p. 573. Elsevier Publisching Company-Amsterdam, 1951.

raison 1) du rayon R des molécules XH calculé d'après la relation

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\frac{M}{Nd}}$$

(M masse moléculaire, N nombre d'AVOGADRO, d densité à l'état liquide), 2) du rayon ρ des ions X^- correspondants, enfin 3) du rayon a utilisé dans le calcul et qui est un paramètre choisi semi-arbitrairement. Dans le tableau II sont relevées les charges μ_1 mesurées par divers auteurs. Si l'on écarte les mesures

TABLEAU II

Charge des molécules XH déterminée expérimentalement et comparée au rapport du moment dipolaire sur la longueur de liaison (en 10^{-10} u e s).

	$\frac{\mu_0}{s}$	μ_1 (*a*)	μ_1 (*b*)	μ_1 (*c*)	μ_1 (*d*)	μ_1 (*e*)
FH	2,06					
ClH	0,87	0,828	0,95	0,41	1	0,95
BrH	0,57			0,36		0,58
IH	0,25			0,16		

(*a*) D.G. BOURGIN, *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 794.
(*b*) D.M. DENNISON, *Phys. Rev.*, 1938, **31**, 503.
(*c*) E. BARTHOLOME, *Z. Phys. Chem.*, 1933, **B 23**, 131.
(*d*) R. ROLLEFSON et A.H. ROLLEFSON, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 779.
(*e*) S.S. PENNER et D. WEBER, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 649.

de BARTHOLOMÉ qui ont été critiquées par KEMBLE ([11]), il apparaît que les rapports $\frac{\mu_0}{s}$ (s = longueur de liaison) groupés dans la première colonne sont voisins de μ_1 et peuvent être utilisés à leur place. Dans tous les calculs nous utiliserons les valeurs $\frac{\mu_0}{s}$.

L'évaluation des $\Delta\nu$ dans le tétrachlorure de carbone (*) est effectuée en écrivant à partir de (I) et (III) les trois relations :

$$\Delta\nu_1 = C_1 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \nu_g \quad \text{pour l'effet KIRKWOOD}$$

$$\Delta\nu_2 = C_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \nu_g \quad \text{pour l'effet BAUER et MAGAT}$$

$$\Delta\nu = \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 \quad \text{pour l'effet global.}$$

Dans les colonnes 2 et 3 du tableau III sont réunies les valeurs $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ obtenues; leur somme doit être comparée aux variations de fréquences expérimentales $\Delta\nu_{ex}$ qui sont portées dans la colonne 1. Pour l'acide fluorhydrique, les mesures de BUSWELL, MAYCOCK et RODEBUSH ([12]) sont utilisées; ces auteurs ayant publié deux fréquences différentes pour la bande libre, elles sont relevées l'une et l'autre dans le tableau.

b) *Essai d'amélioration du modèle électrique de la molécule.*

Ainsi que WEST et EDWARDS ([4]) l'ont remarqué pour l'acide chlorhydrique, l'approximation qui consiste à placer le moment dipolaire au centre de la molécule est probablement insuffisante. En outre, à courte distance, la notion de moment dipolaire perd de sa validité. Le tableau II suggère pour les molécules XH un modèle électrique constitué par deux charges $+\mu_1$ et $-\mu_1$ distantes de s.

Ceci conduit à un nouveau calcul de W. En situant ainsi la charge $+\mu_1$ sur le proton et $-\mu_1$ au centre de la molécule de rayon a, l'énergie d'interaction s'écrit (cf. appendice)

$$W = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{\mu_1^2}{a^3}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(l+1)(2\varepsilon+1)}{2[l+\varepsilon(l+1)]}\frac{(s+x)^{2l}}{a^{2l-2}} \quad \text{(IX)}$$

Le champ en retour n'est plus homogène à l'intérieur de la sphère; les dérivés premières et secondes de W par rapport à x montrent que la correction

TABLEAU III

Abaissements de fréquence dans le tétrachlorure de carbone, mesurées et calculées (en cm^{-1}).

	Résultats expérimentaux	au plus simple degré d'approximation		avec modèle électrique de la molécule améliorée		après correction de la polarisation	
		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
	$\Delta\nu_{ex}$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
FH	130 (*a*)	8	48	40	92	43	110
	103 (*a*)						
ClH	55 (*b*)	1,1	8	11,5	22	12,5	27,5
BrH	40 (*b*)	0,5	4	6	12	6	15
IH	26 (*b*)	0,1	0,8	1,5	3	1,5	3,5

(*a*) A. M. BUSWELL, R. L. MAYCOCK et W.H. RODEBUSH, *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 362.
(*b*) M. L. JOSIEN, G. SOURISSEAU et C. CASTINEL, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1539.

(*) Pour CCl_4, $\varepsilon \neq n^2 = 2,24$. *Handbook Chem. Phys.*, 33e Édition, *Chemical Rubber Publishing*, Cleveland (Ohio) États-Unis.

est plus forte sur C_1 que sur C_2. En négligeant x devant s dans les expressions $\frac{\partial W}{\partial x}$ et $\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}$ on obtient pour $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ les valeurs réunies dans les colonnes 4 et 5 du tableau III.

Il faut remarquer ici que la linéarité observée entre $\frac{\Delta\nu}{\nu_g}$ et $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ n'est pas en contradiction avec la relation (IX) car le facteur correctif varie peu avec ε dans le domaine physique des constantes diélectriques.

c) *Nouvel essai tenant compte de la polarisabilité électronique des molécules* XH.

Dans le calcul précédent, on a admis qu'à l'état dissous, les charges sont les mêmes qu'à l'état gazeux; cependant il est bien connu que l'intensité d'absorption d'un vibrateur simple augmente en solution [13,14]. On a donc tenté d'introduire une nouvelle correction, en attribuant à la sphère de rayon a une constante diélectrique ε' et en plaçant deux charges $-e$ et $+e$ au centre et à une distance s de ce centre. Pour qu'un tel système puisse être assimilé à une molécule de moment dipolaire μ_0 il faut que (cf appendice) la relation suivante soit satisfaite

$$e = \mu_1 \frac{\varepsilon' + 2}{3} \qquad \text{(X)}$$

Les grandeurs e et ε' sont des inconnues. On peut donner à ε' une valeur telle que la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ de la sphère de rayon a, $\bar{\alpha} = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} a^3$ soit égale à celle de la molécule et en déduire e. On peut aussi et c'est ce que nous avons fait, supposer que e est la charge élémentaire (4,8 10^{-10} u.e.s.) et déterminer ε'. Les polarisabilités qui correspondent aux constantes diélectriques ainsi obtenues sont en moyenne le double des polarisabilités moléculaires expérimentales.

L'énergie d'interaction s'écrit alors (cf appendice)

$$W = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{e^2}{a^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(l+1)(2l+1)(2\varepsilon+1)}{2[\varepsilon' l + \varepsilon(l+1)][\varepsilon' l + l + 1]} \frac{(s+x)^{2l}}{a^{2l-2}}$$

En tenant compte de la relation (X) elle devient :

$$W = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu_1^2}{a^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(l+1)(2l+1)(\varepsilon'+2)^2(2\varepsilon+1)}{18[\varepsilon' l + \varepsilon(l+1)][\varepsilon' l + l + 1]} \frac{(s+x)^{2l}}{a^{2l-2}} \qquad \text{(XI)}$$

Les valeurs $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ calculées à partir de (XI) sont réunies dans les colonnes 6 et 7 du tableau III. La valeur moyenne du champ en retour est augmentée mais la polarisation de la sphère le rend plus homogène. C'est ainsi que pour l'acide iodhydrique où le rapport $\frac{s}{a}$ est assez grand, la correction est relativement faible.

IV. — Discussion d'ensemble des résultats.

Il apparaît dans le tableau III qu'à tous les degrés d'approximation, l'effet Kirkwood $\Delta\nu_1$ est toujours nettement inférieur à l'effet Bauer-Magat $\Delta\nu_2$; il semble donc que le changement d'état interne de la molécule par polarisation électrique exerce une influence prépondérante. Il faut remarquer toutefois que l'anharmonicité électrique n'est pas négligeable et pourrait modifier de 50 % $\Delta\nu_1$ (cf formules IV et V [4]). En outre le choix du modèle électrique de la molécule apparaît comme très important : une évaluation correcte des effets de solvants exige donc une connaissance assez précise de la structure électrique moléculaire. Dans de nombreux cas, l'image d'un dipôle doit être considéré comme insuffisante, l'inhomogénéité du champ en retour jouant un rôle important. Enfin, l'effet de polarisation sur les charges semble n'introduire qu'une faible correction (colonnes 6 et 7 du tableau III).

La comparaison des abaissements de fréquence calculés ($\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2$), avec les valeurs expérimentales $\Delta\nu_{ex}$ montrent que dans la première approximation utilisée (cf. colonnes 2 et 3) les chiffres théoriques sont nettement inférieurs aux chiffres expérimentaux. Dans la dernière approximation employée l'accord est meilleur : pour les fluorure et chlorure d'hydrogène, les résultats sont acceptables, mais pour l'iodure la valeur trouvée reste beaucoup trop petite. Pour cette molécule, l'approximation faite sur μ_1 est peut être insuffisante, la charge effective étant supérieure à $\frac{\mu_0}{s}$. Quoiqu'il en soit, tout se passe comme si un facteur, dont l'importance augmenterait du fluorure à l'iodure d'hydrogène et deviendrait prépondérante pour cette dernière molécule, avait été négligé. A la suite de Bauer et Magat, l'influence de la polarisation électronique sur la fonction potentiel a en effet été supposée du second ordre [5], une simple correction sur les charges étant faite; il est possible que pour des molécules très polarisables comme I — H, l'hypothèse ne soit plus valable. Il faudrait alors considérer non plus une fonction potentiel simple comme la fonction de Morse $V = f(s)$ où s est la coordonnée du proton par rapport au noyau central (cf. appendice) mais une fonction $V = f(s, q_1, q_2 \ldots q_n)$, q_1, q_2, q_n étant des coordonnées liées aux électrons; la constante de force deviendrait $\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = f(s\ q_1, q_2, q_n)$. Il serait donc nécessaire de se placer au point de vue quantique, l'orbitale des électrons de valence y jouant

d'ailleurs un rôle privilégié. Dans ces conditions, le calcul de l'effet de polarisation électronique devient un problème de chimie théorique présentant quelque analogie avec le calcul de l'effet d'un substituant.

WARHURST [15] a appliqué la méthode de la mésomérie au calcul des effets de solvant dans le cas des molécules XH sans obtenir cependant des résultats très satisfaisants. Il conclut nettement à une diminution de la longueur de liaison quand on passe de l'état gazeux à l'état dissous ce qui est en contradiction directe avec l'hypothèse faite dans le présent travail.

Les théories de KIRKWOOD-BAUER-MAGAT sont sans doute insuffisantes pour prévoir d'une manière précise les perturbations de fréquence observées; même en y introduisant différentes corrections, il ne semble pas possible de rendre compte exactement des résultats expérimentaux. Toutefois ces théories prévoient le signe des variations et soulignent le rôle important que joue probablement le changement d'état interne de la molécule; elles permettent donc une première analyse du phénomène. La constante C d'un vibrateur apparaît comme une grandeur très complexe liée à la fois aux charges, à la géométrie de la molécule, à la fonction potentiel et probablement à la polarisabilité électronique, chacun de ces facteurs pouvant jouer un rôle important.

V. — Corrélation entre les abaissements de fréquence et quelques données physico-chimiques.

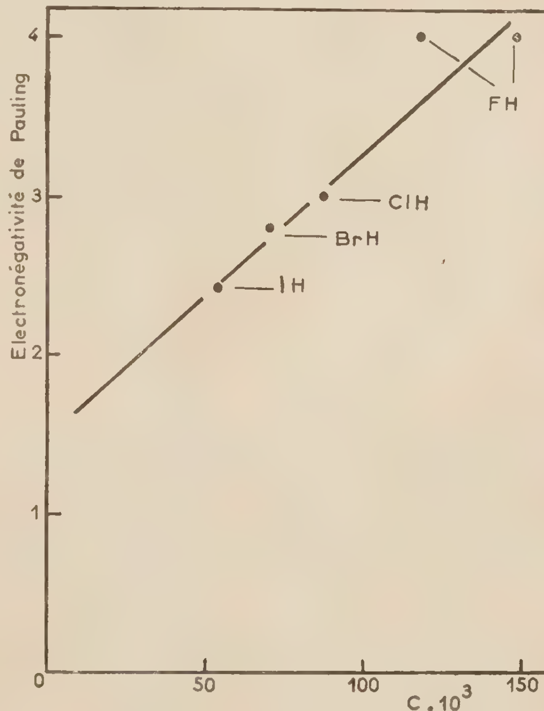
Les considérations précédentes laissent supposer qu'il existe une corrélation entre le coefficient d'extinction moléculaire de la vibration ν (X — Y) à l'état gazeux et le facteur C. Ces deux grandeurs dépendent en effet directement des mêmes charges électriques. Cette hypothèse semble confirmée par les premiers résultats expérimentaux [3]. Cependant une relation simple ne peut être espérée, le mécanisme des effets de solvant étant complexe.

HIROTA [16] a proposé une relation entre abaissement de fréquence et polarisation atomique d'une molécule. Il utilise la relation classique

$$P_A = \frac{4\pi N}{9} \sum^i \frac{\mu_{1i}^2}{k_i} \qquad \text{(XII)}$$

ou P_A est la polarisation atomique, N le nombre d'AVOGADRO, μ_{1i} et k_i la charge et la constante de force relative à la vibration i. Comparant la relation (XII) avec celle de KIRKWOOD (V), il relie la polarisation atomique à l'abaissement de fréquence de manière simple; mais il néglige ainsi l'effet BAUER MAGAT qui est sans doute le plus important. Cet auteur a essayé de vérifier expérimentalement sa relation pour l'acide chlorhydrique et l'eau. Nous ne discuterons ici que le cas du chlorure d'hydrogène pour lequel l'accord paraît fortuit. VAN VLECK [17] en effet a montré que la formule (XII) conduit à une polarisation atomique négligeable. Cette formule est peut être insuffisante, mais si on l'admet, on ne peut simultanément accepter pour P_A la valeur de 1 cm³ utilisée par HIROTA. Il y a relation entre polarisation atomique et abaissement de fréquence mais cette relation n'est sans doute pas simple.

Pour les molécules XH, il semble y avoir corrélation entre le facteur C et le coefficient d'électroné-



Électronégativité de PAULING et Constante C pour les molécules HX.

gativité de PAULING de l'atome X. Le tableau IV et le graphique correspondant montrent qu'une fonction approximativement linéaire relie ces deux grandeurs.

Enfin, on peut essayer d'établir un parallélisme entre le mécanisme de l'effet de solvant et celui de l'ionisation; cependant on observe que parmi les halogénures d'hydrogène, FH bien que l'acide le plus faible, est le vibrateur le plus sensible aux solvants en spectroscopie infrarouge. Un phénomène assez analogue a été mis en évidence pour les complexes moléculaires formés avec les molécules XH : la stabilité de ces derniers n'est pas une fonction univoque des variations de fréquences

TABLEAU IV

Coefficients d'électronégativité de Pauling des atomes X *et constantes* C *de molécules* XH.

	$C \times 10^3$	Coefficient d'Électronégativité de PAULING (*c*)
	—	—
FH	149 (*a*)	4
	118 (*a*)	
ClH.	87 (*b*)	3
BrH.	70 (*b*)	2,8
IH.	53 (*b*)	2,4

(*a*) A.M. BUSWELL, R.L. MAYOCK, W.H. RODEBUSH, *J. chem. Phys.*, 1940, 8, 362.
(*b*) M. L. JOSIEN, G. SOURISSEAU et C. CASTINEL, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1539.
(*c*) W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 305.

ν(X — H) correspondantes. C'est ainsi que l'acide iodhydrique donne avec les molécules aromatiques des complexes plus stables que l'acide chlorhydrique bien que la fréquence du vibrateur IH soit la moins perturbée [6].

***

Nous remercions M. BAUER d'avoir bien voulu nous faire bénéficer de ses suggestions et M. MAGAT d'avoir relu le manuscrit.
De plus, nous sommes reconnaissants au Commissariat à l'Énergie Atomique des facilités qu'il nous a données pour poursuivre ce travail.

APPENDICE

a) *Développement de la fonction de* MORSE.

Le potentiel V d'un vibrateur peut s'exprimer par la fonction de MORSE [18]

$$V = D_e(1 - e^{-Bx})^2$$

D_e est le potentiel de dissociation, B une constante, et x la variation de la longueur de liaison s.

En développant, il vient :

$$V = D_e(B^2x^2 - B^3x^3 \ldots)$$

soit $K = D_e\ (2\ B^2 - 6B^3x\ldots)$ (XIII).

Si l'on identifie (XIII) et (VII), on calcule :

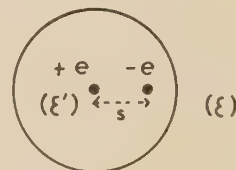
$$B^2 = \frac{k}{2D_e},\quad l = 6B^3D_e$$

et enfin

$$l = \frac{3}{\sqrt{2}}\frac{k^{\frac{3}{2}}}{D_e^{\frac{1}{2}}}$$

b) *Étude d'un système de deux charges placées à l'intérieur d'une sphère de constante diélectrique* ε' *selon la méthode de* BOTTCHER [9].

Considérons le système formé d'une sphère de rayon a et de constante diélectrique ε' ayant en son centre une charge $-e$ et à une distance s ($s < a$) la charge $+e$. Immergeons ce système dans un milieu de constante diélectrique ε. Soit φ le potentiel à l'extérieur de la sphère et φ' le potentiel à l'intérieur de cette sphère. Partout où l'on a la relation fondamentale $\Delta\varphi = 0$ et $\Delta\varphi' = 0$ le système admettant par ailleurs un axe de symétrie d'ordre infini, φ et φ' peuvent s'écrire :



$$\varphi = \sum_{l=0}^{\infty}\left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}}\right)P_l$$

$$\varphi' = \sum_{l=0}^{\infty}\left(C_l r^l + \frac{D_l}{r^{l+1}}\right)P_l.$$

Dans, ces expressions, l'origine de la coordonnée r est le centre de la sphère, d'autre part P_l est la fonction de LEGENDRE d'ordre l tandis que A_l, B_l, C_l et D_l sont des constantes.

Posons les conditions aux limites :

(I) $$(\varphi)_{r \to \infty} \to 0$$

(II) $$(\varphi)_{r=a} = (\varphi')_{r=a}$$

(III) $$\varepsilon\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \varepsilon'\left(\frac{\partial\varphi'}{\partial r}\right)_{r=a}$$

(IV) $$(\varphi')_{a \to \infty} \to \frac{e}{\varepsilon'}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{s^l}{r^{l+1}}$$

Il vient alors :

$$\varphi = \frac{es}{r^2}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(2l+1)}{[\varepsilon(l+1)+\varepsilon' l]}\frac{s^{l-1}}{r^{l-1}}P_l$$

TABLEAU V

Valeurs de diverses grandeurs physiques utilisées dans le calcul.

	HF	HCl	HBr	HI
ν_g = fréquence gaz en cm^{-1} (*a*) et (*b*)	3 961 (*a*)	2 886 (*b*)	2 558 (*b*)	2 230 (*b*)
k = constante de force en 10^5 dynes/cm (*c*)	9,67	5,15	4,11	3,16
s = longueur de liaison en Angström (*d*)	0,92	1,27	1,41	1,61
μ_0 = moment dipolaire en 10^{-18} ues (*d*)	1,9	1,1	0,8	0,4
$\bar{\alpha}$ = polarisibilité moyenne en 10^{-25} cm^3 (*e*)	24,6	26,3	36,1	54,5
D_0 = potentiel de dissociation en électron volt (*f*)	6,4	4,43	3,75	3,05
d = Densité à l'état liquide (*g*)	0,988	1,194	2,77	2,85

(*a*) G. H. Knipers, D. F. Smith et A. H. Nielsen, *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 275.
(*b*) M. L. Josien, G. Sourisseau et C. Castinel, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1539.
(*c*) E. B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, *Molecular Vibration*, p. 175, Mc Graw Hill, New-York, 1955.
(*d*) C. J. F. Böttcher, *Theory of electric polarization*, p. 331, *Elsevier Publishing Company*, Amsterdam, 1952.
(*e*) Landolt-Bornstein, *I Band*, 3 *Teil. Molekeln* (II) p. 511, Springer Verlag. 1951.
(*f*) G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, p. 534, 537, 540, D. Van Nostrang Company (2e édition), Toronto.
(*g*) *Handbook of chemistry and physics*, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland (33e édition).

Soit E_v et D_v le champ et l'induction quand le système est dans le vide c'est-à-dire pour $\varepsilon = 1$, soit E et D le champ et l'induction quand le système est immergé dans le milieu de constante diélectrique ε L'énergie d'interaction s'écrit :

$$W = \frac{1}{8\pi}\int (ED - E_v D_v)\, dV.$$

Cette intégrale peut être transformée en :

$$W = \frac{1}{8\pi}\int (ED_v - E_v D)\, dV$$

et finalement se réduire à

$$W = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}\int_{\frac{4\pi}{3}a^3}^{\infty} EE_v dV.$$

On calcule alors

$$W = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{e^2}{a^3}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(l+1)(2l+1)(2\varepsilon+1)}{2[\varepsilon' l + \varepsilon(l+1)]\,[\varepsilon' l + l + 1]}\frac{s^{2l}}{a^{2l-2}}$$

Comme cas particulier, on remarque que si

$$\varepsilon' \quad 1,$$

il vient

$$W = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{e^2}{a^3}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(l+1)(2\varepsilon+1)}{2[l + \varepsilon(l+1)]}\frac{s^{2l}}{a^{2l-2}}$$

D'autre part, le potentiel du système dans le vide ($\varepsilon = 1$), s'écrit :

$$\varphi_v = \frac{es}{r^2}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(2l+1)}{[\varepsilon' l + l + 1]}\frac{s^{l-1}}{r^{l-1}}P_l$$

Pour les grandes valeurs de r, si l'on assimile ce système à une molécule de moment dipolaire μ_0 on pourra écrire

$$\frac{3e}{(\varepsilon' + 2)}\frac{s}{r^2}\cos\theta = \frac{\mu_0}{r^2}\cos\theta$$

d'où l'équation

$$e = \frac{\mu_0}{s}\frac{(\varepsilon' + 2)}{3}$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. L. Josien et J. Lascombe. — *C.R.*, 1954, **238**, 2414.
(2) M. L. Josien, J. Lascombe et N. Fuson. — *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 1291.
(3) M. L. Josien, P. Dizabo et P. Saumagne. — *Bull. Soc. chim.*, 1957, 423.
(4) W. West et R. T. Edwards. — *J. chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
(5) E. Bauer et M. Magat. — *J. Phys. Rad.*, 1938, **9**, 319.
(6) M. L. Josien, G. Sourisseau et C. Castinel, — *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1539.
(7) N. S. Bayliss et A. L. G. Rees. — *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 377.
(8) A. M. Benson et H. G. Drickamer. — *Disc. Farad. Soc.*, 1956, **22**, 39.
(9) C. J. F. Böttcher. — Theory of Electric Polarization, *Elsevier Publishing*, Amsterdam, 1952.
(10) L. Galatry et F. G. Schuller. — *C.R.*, 1957, **244**, 1749.
(11) E. C. Kemble, — *J. chem. Phys.*, 1935, **3**, 316.
(12) A. M. Buswell, R. L. Maycock et W.H. Rodebush. *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 362.
(13) N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little. — *Austral. J. Chem.*, 1955, 8, 26.
(14) E. Hirota,, — *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1954, **27**, 295.
(15) E. Warhurst. — *Trans. Farad. Soc.*, 1949, **45**, 476.
(16) E. Hirota. — *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1953, **26**, 397.
(17) J. H. Van Vleck. — *Phys. Rev.*, 1927, **30**, 45.
(18) G. Herzberg. — *Spectra of Diatomic Molecules*, p. 101. D. Van Nostrand Co, New-York, 1950.

N° 78. — RÔLE DES FORCES ÉLECTROSTATIQUES DANS LE COMPORTEMENT DES COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES DANS LES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES AQUEUSES

par JEAN NÉEL.

[*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.6.57.)

SOMMAIRE

Les caractéristiques physicochimiques d'un macropolymère organique en solution aqueuse peuvent être apparemment modifiées par l'introduction d'un réactif ionisable comme un sel minéral. C'est en particulier le cas pour la solubilité, la viscosité intrinsèque et la valeur limite de la pression osmotique réduite.

Le présent mémoire a pour objet d'attirer plus spécialement l'attention sur les perturbations qu'il est possible de prévoir en considérant simplement le champ électrostatique qui règne au voisinage d'un ion en solution et sur l'action différentielle qu'il est susceptible d'exercer sur deux types de molécules ayant des propriétés diélectriques différentes.

Pour rendre compte de la diminution de solubilité des gaz et de l'éther dans l'eau chargée de sels minéraux, P. DEBYE a proposé en 1927 une analyse thermodynamique du phénomène (1), faisant jouer un rôle important à l'énergie électrique introduite dans de tels systèmes par la présence des ions.

Considérant l'eau et le gaz dissous comme un mélange homogène de deux diélectriques dans lequel les ions créent des champs électriques localement intenses, et supposant les interactions entre les particules chargées et les molécules, purement électrostatiques, il est conduit à prévoir des fluctuations de concentration des constituants diélectriques en fonction de la distance aux ions et justifie de cette façon les variations de solubilité mises expérimentalement en évidence.

Cette interprétation ne fait aucunement intervenir la nature du constituant relargué, les seules hypothèses implicites étant qu'il est lui même non ionisable, qu'il ne réagit pas chimiquement avec l'électrolyte en solution et que les interactions entre les différentes particules sont électrostatiques. Elle peut donc être prise comme base de départ dans l'étude des systèmes ternaires polymère-eau-sel minéral.

Dans ce cas, il y a lieu de considérer également que le comportement d'une solution macromoléculaire binaire n'est pas idéal et que la variation entropique qui accompagne la dissolution de N_2 molécules d'un composé à haut poids moléculaire dans N_1 molécules de solvant peut être très différente de celle qu'il est possible de calculer par application des formules valables pour les solutions idéales. P. J. FLORY (2) a montré que l'on peut tenir compte de cet effet en remplaçant le terme classique

$$\Delta S = -k(N_1 \operatorname{Log} c_1 + N_2 \operatorname{Log} c_2)$$

dans lequel c_1 et c_2 sont les fractions molaires par l'expression

$$\Delta S = -k(N_1 \operatorname{Log} \gamma_1 + N_2 \operatorname{Log} \gamma_2)$$

γ_1 et γ_2 étant les fractions en volume

$$\gamma_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2 x} \qquad \gamma_2 = \frac{N_2 x}{N_1 + N_2 x}$$

x = Degré de polymérisation.

La dissolution provoque en outre un effet enthalpique qui peut être évalué par l'expression proposée par SCATCHARD (3).

$$\Delta H = \frac{B v_1 v_2 N_1 N_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}.$$

Soit un ion de charge $\pm ze$ placé dans un volume V de solution contenant N_1 molécules du constituant diélectrique 1 et N_2 molécules du composé macromoléculaire diélectrique 2, n_1 et n_2 les nombres de molécules de 1 et 2 par unité de volume, γ_1 et γ_2

les fractions en volume, v_1 et v_2 les volumes moléculaires.

Les définitions de ces grandeurs exigent

$$n_1v_1 + n_2v_2 = 1 \quad (1)$$

$$\gamma_1 = n_1v_1 \qquad \gamma_2 = n_2v_2 \quad (2)$$

La densité d'énergie ω à une distance r de l'ion est la somme d'un terme entropique $-T\Delta S$, d'un terme enthapique $Bv_1v_2n_1n_2$ et d'un terme électrique qui est égal à la densité d'énergie électrique $\frac{\varepsilon h^2}{8\pi}$ en un point où le module du champ est $h = \frac{ze}{\varepsilon r^2}$ ε étant la constante diélectrique du mélange binaire 1-2 au point considéré.

$$\omega = n_1(\varphi_1 + kT\,\text{Log}\,\gamma_1) + n_2(\varphi_2 + kT\,\text{Log}\,\gamma_2) + Bv_1v_2n_1n_2 + \frac{z^2e^2}{8\pi\varepsilon r^4}$$

$n_1\varphi_1$ = énergie apportée par les molécules du type 1.
$n_2\varphi_2$ = énergie apportée par les molécules du type 2.
$Bv_1v_2n_1n_2 + kT\,(n_1\,\text{Log}\,\gamma_1 + n_2\,\text{Log}\,\gamma_2)$ = énergie de mélange.

Dans l'ensemble du volume V considéré, l'énergie libre sera :

$$W = \int_V \left[n_1(\varphi_1 + kT\,\text{Log}\,\gamma_1) + n_2(\varphi_2 + kT\,\text{Log}\,\gamma_2) + Bv_1v_2n_1n_2 + \frac{z^2e^2}{8\pi\varepsilon r^4}\right]dv \quad (3)$$

avec les conditions

$$\int_V n_1dv = N_1 \qquad \int_V n_2dv = N_2 \quad (4)$$

L'état d'équilibre est atteint lorsque

$$dW = \frac{\partial W}{\partial n_1}dn_1 + \frac{\partial W}{\partial n_2}dn_2 = 0.$$

En tenant compte de la condition (1) sous la forme

$$v_1dn_1 + v_2dn_2 = 0$$

$$\frac{dn_1}{v_2} = -\frac{dn_2}{v_1} = df$$

$$dn_1 = v_2df \; dn_2 = -v_1df \quad (5)$$

et de la relation (2)

$$\frac{\partial\gamma_1}{\partial n_1} = v_1 \qquad \frac{\partial\gamma_2}{\partial n_2} = v_2 \quad (6)$$

il vient :

$$\int_V dv\,df\left[v_2\left[\varphi_1 + kT(1 + \text{Log}\,\gamma_1) - \frac{z^2e^2}{8\pi r^4}\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial n_1}\right] - v_1\left[\varphi_2 + kT(1 + \text{Log}\,\gamma_2) - \frac{z^2e^2}{8\pi r^4}\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial n_2}\right] + Bv_1v_2(2\gamma_2 - 1)\right] = 0 \quad (7)$$

les conditions (4) se rassemblant en

$$\int_V dvdf = 0 \quad (8)$$

Une solution évidente du système (7), (8) est

$$v_2\left[\varphi_1 + kT(1 + \text{Log}\,\gamma_1) - \frac{z^2e^2}{8\pi r^4}\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial n_1}\right] - v_1\left[\varphi_2 + kT(1 + \text{Log}\,\gamma_2) - \frac{z^2e^2}{8\pi r^4}\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial n_2}\right] + Bv_1v_2(2\gamma_2 - 1) = \text{Cste} \quad (9)$$

la valeur de la constante étant égale à la valeur prise par le premier membre lorsque la distance r est suffisamment grande pour que le phénomène électrique devienne négligeable

$$v_2[\varphi_1 + kT(1 + \text{Log}(\gamma_1)_0)] - v_1[\varphi_2 + kT(1 + \text{Log}(\gamma_2)_0)] + Bv_1v_2(2(\gamma_2)_0 - 1) = \text{Cste}$$

$(\gamma_1)_0$ et $(\gamma_2)_0$ étant les fractions en volume des deux réactifs loin de l'ion.

La répartition des deux diélectriques en fonction de la distance à l'ion est donc fixée par l'équation implicite

$$v_2\,\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - v_1\,\text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} = \frac{z^2e^2}{8\pi r^4kT}\frac{1}{\varepsilon^2}\left[v_2\frac{\partial\varepsilon}{\partial n_1} - v_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial n_2}\right] - \frac{2Bv_1v_2}{kT}[\gamma_2 - (\gamma_2)_0]$$

$$\gamma_1 + \gamma_2 = (\gamma_1)_0 + (\gamma_2)_0 = 1 \quad (10)$$

En supposant une variation linéaire de la constante diélectrique des mélanges 1-2 en fonction de la fraction en volume et en tenant compte de la relation $v_2 \neq xv_1$ on obtient finalement

$$x\,\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - \text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} = \frac{z^2e^2xV_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2} - \frac{2BxV_1}{RT}[\gamma_2 - (\gamma_2)_0].$$

En rapprochant cette relation de celle qui traduit le développement de la pression osmotique d'une solution macromoléculaire en fonction de la concentration ([2]).

$$\frac{\pi}{\gamma_2} = \frac{RT}{V_1}\left[\frac{1}{x} + \left(\frac{1}{2} - \frac{BV_1}{RT}\right)\gamma_2 + \frac{\gamma_2^2}{3}\cdots\right].$$

il apparaît que le facteur $\frac{BV_1}{RT}$ correspond approximativement au coefficient μ de Huggins

$$x\,\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - \text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} = \frac{z^2e^2xV_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2} - 2\mu x[\gamma_2 - (\gamma_2)_0] \quad (11)$$

Répartition de deux constituants diélectriques dans le champ électrostatique créé par un ion.

1° *Cas d'un constituant à faible poids moléculaire et à faible chaleur de dissolution.*

Si les deux diélectriques (eau et composé organique) ont des encombrements voisins et si on néglige l'effet thermique de dissolution la relation (11) se réduit à l'équation trouvée par P. DEBYE dans le cas des gaz.

$$\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - \text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} = \frac{z^2e^2V_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{(\varepsilon_1)^2}$$
$$\gamma_1+\gamma_2 = (\gamma_1)_0+(\gamma_2)_0 = 1 \qquad (12)$$

Cette relation traduit le fait que le constituant qui a la plus forte constante diélectrique se rassemble autour des ions.

Si

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2$$
$$\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - \text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} > 0$$
$$\gamma_1 > (\gamma_1)_0 \qquad \gamma_2 < (\gamma_2)_0.$$

Si la concentration du réactif 2 est faible l'expression (12) peut se mettre sous la forme explicite

$$\gamma_2 = (\gamma_2)_0 e^{-\frac{z^2e^2V_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}}$$

Le facteur $\frac{z^2e^2V_1}{8\pi RT}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}$ étant homogène à la puissance quatrième d'une longueur.

$$\gamma_2 = (\gamma_2)_0\, e^{-l^4/r^4}$$
$$l^4 = \frac{z^2e^2V_1}{8\pi RT}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2} \qquad (13) \quad \text{fig. 1}$$

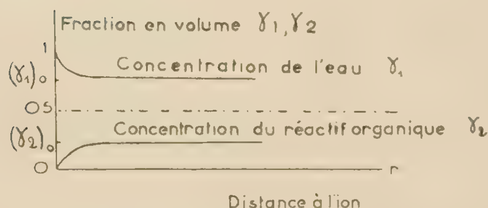


Fig. 1. — Répartition de deux constituants diélectriques de même volume moléculaire dans le champ électrostatique créé par un ion.

2° *Cas d'un constituant diélectrique macromoléculaire. Influence du degré de polymérisation.*

En tenant compte de la disparité de taille des deux types de molécules diélectriques et en négligeant l'effet thermique de dissolution, l'équation (11) devient

$$x\,\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - \text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} = \frac{z^2e^2xV_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}$$

Si la solution est diluée par rapport au constituant macromoléculaire

$$\gamma_2 = (\gamma_2)_0 e^{-\frac{z^2e^2xV_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}}$$

ou

$$\gamma_2 = (\gamma_2)_0 e^{-l'^4/r^4} \qquad (14) \quad \text{fig. 2}$$

avec $l'^4 = xl^4$.

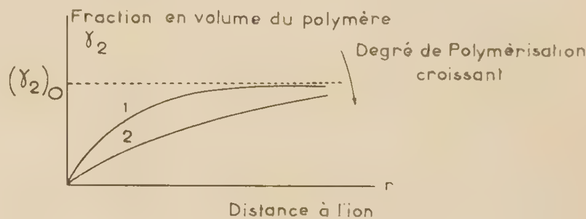


Fig. 2.

1) Comportement idéal.
2) Comportement d'un soluté macromoléculaire.
Répartition de deux constituants diélectriques de volume moléculaire différent dans le champ électrique créé par un ion.

L'effet reste qualitativement le même mais la longueur caractéristique l est multipliée par la racine quatrième du degré de polymérisation.

En solution plus concentrée, le facteur $\left[\frac{1-(\gamma_2)_0}{1-\gamma_2}\right]^x$ étant inférieur à 1, le comportement du système se rapproche du comportement idéal.

Dans le cas d'une solution macromoléculaire, l'asymétrie de répartition est donc plus accentuée que dans celui d'une solution idéale. La longueur l' est liée à l par

$$l' = l\,x^{1/n} \qquad \text{avec} \qquad n \geqslant 4,$$
$$n = 4 \text{ en solution très diluée,}$$

n augmente avec la concentration de la solution macromoléculaire.

3° *Influence de l'effet thermique de dissolution.*

La chaleur de dissolution d'un polymère est toujours faible et ce phénomène n'intervient que comme un correctif à l'analyse précédente.

L'examen de l'équation la plus générale

$$x\,\text{Log}\frac{\gamma_1}{(\gamma_1)_0} - \text{Log}\frac{\gamma_2}{(\gamma_2)_0} = \frac{z^2e^2xV_1}{8\pi RT}\frac{1}{r^4}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{(\varepsilon_1)^2} - 2\mu x(\gamma_2-(\gamma_2)_0)$$

montre que, $(\gamma_2)_0$ étant supérieur à γ_2 et μ positif, le phénomène enthalpique va dans le même sens que l'effet électrique. Cet additif est d'autant plus important que μ est élevé c'est-à-dire que l'eau est un mauvais solvant pour le polymère et que la concentration de celui-ci est grande (fig. 3).

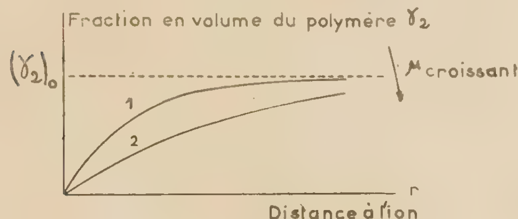


Fig. 3.

1) L'eau est un bon solvant du polymère.
2) L'eau est un mauvais solvant du polymère.

En résumé, il apparait donc que l'« effet de triage » que subit une solution macromoléculaire aqueuse sous l'influence de charges électriques introduites sous forme d'ions, devient plus important lorsque la masse moléculaire du soluté organique augmente. Il est d'autant plus intense que l'eau est un mauvais solvant pour le polymère étudié.

Il est possible de donner de ces résultats théoriques une image plus intuitive. L'effet électrique dû à la présence des ions tend à séparer l'eau et le polymère. A cette action s'oppose l'effet de diffusion ou d'osmose qui est d'autant plus important que la masse moléculaire du composé organique est plus faible et que l'eau est un meilleur solvant de celui-ci. D'où la limitation inverse du premier phénomène.

Solubilité d'un composé organique. dans une solution saline aqueuse.

Les considérations précédemment exposées peuvent être utilisées pour prévoir la variation de solubilité d'un composé organique dans les solutions salines en fonction de la concentration p (nombre d'ions de valence z par centimètre cube) de celle-ci. Il suffit, pour qu'il y ait saturation, que cette limite soit atteinte dans les régions où la concentration du composé organique est la plus forte, c'est-à-dire loin des ions. L'asymétrie de répartition entraine une diminution de solubilité.

1° *Cas d'un réactif à faible poids moléculaire et à dissolution athermique.*

Le calcul a été fait par P. DEBYE (1). Soit $(\Gamma_2)_0$ et Γ_2 les solubilités du réactif organique dans l'eau pure et dans la solution saline et $\varphi = \frac{1}{p}$ le volume intéressant un ion.

$$\Gamma_2 = \frac{1}{\varphi}\int_\varphi \gamma_2 dv \qquad \text{avec} \qquad \gamma_2 = (\Gamma_2)_0 e^{-l^4/r^4}$$

$$l^4 = \frac{z^2e^2V_1}{8\pi RT}\,\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{(\varepsilon_1)^2}$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{\varphi}\int_\varphi (\Gamma_2)_0 e^{-l^4/r^4} dv = (\Gamma_2)_0\left[1 - p\int_\varphi (1-e^{-l^4/r^4})dv\right]$$

En remarquant que la contribution des éléments de volume situés à grande distance est négligeable

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - 4\pi p\int_{r=a}^{r=\infty}(1-e^{-l^4/r^4})r^2dr$$

$$= 1 - \frac{4\pi l^3}{3}p.3\int_{\rho=\frac{a}{l}}^{\rho=\infty}(1-e^{-1/\rho^4})\rho^2d\rho$$

a étant le rayon de l'ion.

L'exponentielle peut être intégrée par l'intermédiaire de son développement.

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - \frac{4\pi l^3}{3}pD\left(\frac{l}{a}\right) \tag{15}$$

avec

$$D\left(\frac{l}{a}\right) = \frac{3l}{a}\left[1 - \frac{1}{2!}\frac{1}{5}\left(\frac{l}{a}\right)^4 + \frac{1}{3!}\frac{1}{9}\left(\frac{l}{a}\right)^8 - \cdots\right]$$

l/a	0	0,50	1,00	1,50	2,00	∞
$D(l/a)$	0	1,49	2,75	3,33	3,50	3,63

L'équation (15) montre que tout se passe comme si chaque ion de l'électrolyte avait rendu « non solvante » vis-à-vis du composé organique l'eau contenue dans une sphère de rayon $\sqrt[3]{lD\ (l/a)}$ avec

$$l^4 = \frac{z^2e^2V_1}{8\pi RT}\,\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{{\varepsilon_1}^2}.$$

Nous tenons à insister sur le fait que l'eau « non solvante » qui est ainsi mise en évidence ne doit pas être considérée comme correspondant à une *hydratation intrinsèque* de l'ion. Son existence est en effet liée à celle de la longueur l qui n'est définie que dans un système ternaire.

2° *Cas d'un réactif à haut poids moléculaire. Influence de l'effet thermique de dissolution.*

Dans le cas général

$$\Gamma_2 = \frac{1}{\varphi}\int_\varphi \gamma_2 dv$$

$$\text{avec } \gamma_2 = (\Gamma_2)_0\frac{(1-\gamma_2)^x}{[1-(\Gamma_2)_0]^x}\cdot e^{-l'^4/r^4}e^{2\mu x(\gamma_2-(\Gamma_2)_0)}$$

$$l'^4 = xl^4$$

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - \frac{4\pi l'^3}{3} p . 3 \int_{\rho=\frac{a}{l'}}^{\rho=\infty} \left[1 - \frac{(1-\gamma_2)^x}{[1-(\Gamma_2)_0]^x} e^{2\mu x(\gamma_2 - (\Gamma_2)_0)} e^{-1/\rho^4}\right] \rho^2 d\rho.$$

L'intégrale peut être calculée approximativement en remarquant que le facteur

$$\frac{(1-\gamma_2)^x}{(1-(\Gamma_2)_0)^x} e^{2\mu x(\gamma_2 - (\Gamma_2)_0)}$$

est un facteur correctif. Il peut être grossièrement pris égal à $\frac{e^{-2\mu x(\Gamma_2)_0}}{[1-(\Gamma_2)_0]^x}$ pour les faibles valeurs de r ($r < l'$) et égal à 1 pour les fortes valeurs de r.

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - \frac{4\pi l'^3}{3} p(\sigma + \sigma')$$

avec

$$\sigma = 3 \int_{\rho=\frac{a}{l'}}^{\rho=1} (1 - Ae^{-1/\rho^4})\rho^2 d\rho \qquad A = \frac{e^{-2\mu x(\Gamma_2)_0}}{[1-(\Gamma_2)_0]^x}$$

$$\sigma = \Big[(1-A)\rho^3\Big]_{\rho=\frac{a}{l'}}^{\rho=1} + A[D(l'/a) - D(1)].$$

Pour des composés à haut poids moléculaire l' est grand, $\frac{a}{l'}$ est faible et $D\frac{(l')}{a}$ tend vers 3,63

$$\sigma = 1 - 0{,}12\,A$$

et

$$\sigma' = 3 \int_{\rho=1}^{\rho=\infty} (1 - e^{-1/\rho^4})\rho^2 d\rho = D(1) = 2{,}75$$

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - \frac{4\pi l'^3}{3} p \left[3{,}75 - \frac{0{,}12\, e^{-2\mu x(\Gamma_2)_0}}{[1-(\Gamma_2)_0]^x}\right] \qquad (16)$$

avec

$$l'^4 = \frac{z^2 e^2 V_1}{8\pi RT} \cdot x \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}.$$

L'expression (16) montre que la variation relative de solubilité tend à être plus forte si l'eau est un mauvais solvant mais cet effet est toujours très faible puisque $(\Gamma_2)_0$ diminue lorsque μ augmente.

Par rapport au comportement idéal, la différence principale provient de la plus grande valeur de la longueur caractéristique l qui varie comme $x^{1/4}$

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} \neq 1 - \frac{4 l''^3}{3} p$$

avec

$$l''^3 = 3{,}75\, l^3 x^{3/4} \qquad \text{et} \qquad l^4 = \frac{z^2 e^2 V_1}{8\pi RT} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}$$

l'' correspond au rayon de la sphère « non solvante » qui entoure chaque ion.

Manifestations expérimentales de l'effet électrostatique. Solubilité d'un composé organique dans une solution saline aqueuse.

L'analyse théorique exposée peut être vérifiée dans le cas des composés organiques à faible poids moléculaire par confirmation expérimentale de la loi de solubilité (15). L'effet d'insolubilisation provoquée par l'addition d'ions de valence et de rayon différents peut être calculé si ceux-ci sont suffisamment grands pour que l'on puisse réduire la fonction $D\left(\frac{l_i}{a_i}\right)$ à son premier terme

$$D\left(\frac{l_i}{a_i}\right) \neq 3\,\frac{l_i}{a_i}$$

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - 4\pi \sum_i \frac{p_i l_i^4}{a_i}$$

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - \frac{e^2 V_1}{2RT} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{(\varepsilon_1)^2} \sum \frac{p_i z_i^2}{a_i}$$

Pour des ions de rayons voisins

$$\frac{\Gamma_2}{(\Gamma_2)_0} = 1 - K \sum_i p_i z_i^2 = 1 - KC$$

K étant une constante positive.

C étant la force ionique du milieu. Pour des solutions diluées

$$\log \Gamma_2 = \log (\Gamma_2)_0 - K'C \qquad (15)$$

Cette fonction est celle qui est habituellement retenue pour décrire le relargage des composés organiques par les sels minéraux. C'est la loi empirique de Setschenow [4].

Dans le domaine des composés macromoléculaires la relation (15) se confond avec la formule proposée par Cohn [5] pour rendre compte de la solubilité des protéines dans les solutions électrolytiques. Néanmoins, dans ce cas, il est plus difficile de confirmer la validité de l'analyse de P. Debye par des mesures de solubilité. Du fait de la polydispersité des échantillons étudiés, cette grandeur est moins bien définie que dans le cas des cristalloïdes et la précipitation ou la dissolution partielle du produit s'accompagne d'un fractionnement.

Par contre, il apparait que certains effets qu'il est possible d'observer quand on étudie le comportement physico-chimique des systèmes ternaires polymère-eau-sel minéral peuvent s'interpréter en considérant l'accumulation du réactif à forte constante diélectrique dans les régions où le champ électrostatique est le plus intense.

Hydratation des polymères organiques placés au contact de solutions aqueuses de sels minéraux.

Lorsqu'un polymère électriquement neutre comme l'alcool polyvinylique $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$ est placé au contact d'une solution aqueuse d'un sel minéral, l'analyse de la phase solide gonflée montre que le rapport

$$\frac{\text{nombre de molécules de sel}}{\text{nombre de molécules d'eau.}}$$

y est généralement plus faible que dans la solution surnageante. L'immersion du composé macromoléculaire dans une solution saline provoque un accroissement de la concentration de celle-ci par rapport à l'électrolyte.

Le phénomène peut être étudié en mesurant cette variation de titre ou, plus rigoureusement, en traçant le réseau complet des droites de conjugaison joignant dans le diagramme représentatif du système ternaire ainsi constitué, les points figuratifs des deux phases qui s'équilibrent. Ces droites coupent l'axe polymère-eau en un point dont la position caractérise l'ampleur du phénomène et permet d'évaluer, dans la phase solide, la quantité d'eau qui a cessé d'être solvante vis-à-vis du sel minéral ([6]).

Un tel effet a pu être mis en évidence avec des polymères de nature différente (cellulose, amidon, alcool polyvinylique) et l'eau non solvante a généralement été assimilée à de l'eau chimiquement liée au composé organique (eau d'hydratation) sans que la nature de cette liaison ait été clairement établie.

Dans le cas de l'alcool polyvinylique une étude systématique montre que l'hydratation ainsi déterminée varie avec la concentration et la nature de l'électrolyte (fig. 4).

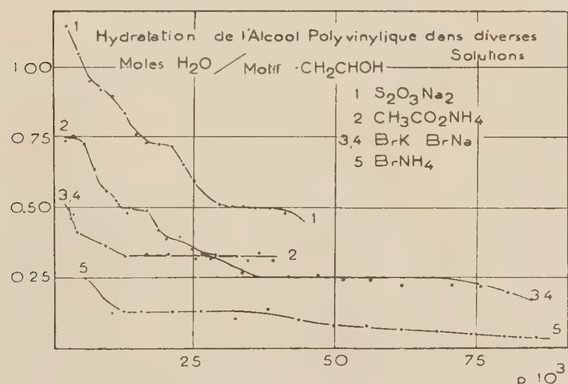


Fig. 4.

La dispersion des résultats obtenus nous semble difficilement conciliable avec l'existence d'hydrates parfaitement définis. Par contre l'application de la méthode de raisonnement de P. Debye à ces systèmes hétérogènes, qui consiste à envisager la configuration pour laquelle l'énergie électrique est minimum, conduit très simplement à prévoir une surconcentration des particules chargées dans la phase ayant la plus forte constante diélectrique c'est-à-dire dans la phase riche en eau. Le phénomène global résulte donc d'un équilibre entre deux effets antagonistes; l'effet électrique qui tend à provoquer une répartition inégale de l'électrolyte dans les deux phases et qui est à l'origine de l'hydratation apparente du polymère, et l'effet de diffusion ou d'osmose qui tend à égaliser les concentrations. A force ionique égale

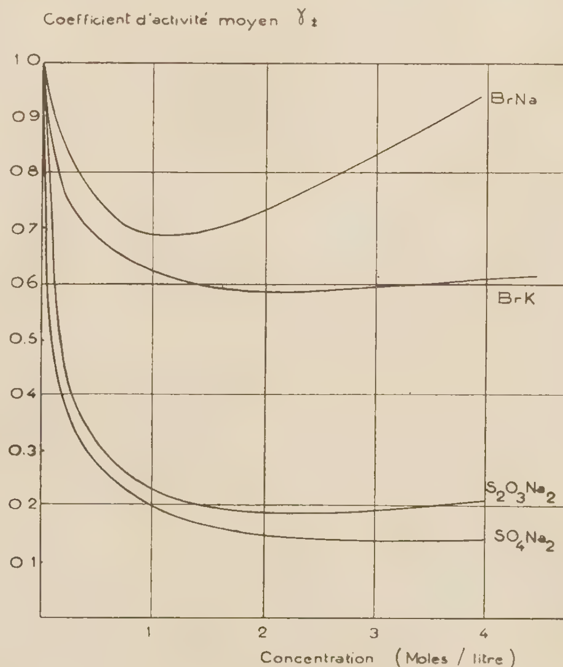


Fig. 5.

ce dernier est d'autant plus important que le coefficient d'activité de l'électrolyte à la concentration considérée est plus grand. Ceci explique que les sels à faible coefficient d'activité et dont les ions ont une valence élevée conduisent à évaluer des quantités plus importantes d'eau « non solvante » et présentent un pouvoir insolubilisant vis-à-vis du polymère (fig. 5)

Notion d'accessibilité des polymères solides à un réactif ionique en solution dans l'eau.

L'absorption préférentielle de l'eau par un composé macromoléculaire solide immergé dans une solution aqueuse d'un électrolyte a souvent été interprétée en faisant intervenir l' « accessibilité » de la substance organique vis-à-vis du soluté étudié. Suivant le cas les résultats de ces mesures ont été utilisés pour tirer des renseignements concernant la structure du polymère solide (cristallinité) ou l'état et la taille des particules ioniques en solution (volume des ions hydratés).

Les considérations que nous avons précédemment exposées nous amènent à conclure que la grandeur qui intervient principalement dans ces phénomènes est la longueur caractéristique l' qui décrit les fluctuations locales de concentration des trois constituants du système

$$l'^4 = \frac{z^2 e^2 V_1 x}{8\pi RT} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{(\varepsilon_1)^2}.$$

Cette grandeur fait intervenir simultanément les caractéristiques du polymère (ε_2 et x), de l'eau (V_1, ε_1) et de l'électrolyte (z) considéré. Elle n'a de signification réelle que dans un système où ces trois constituants coexistent. Les effets décrits peuvent être en relation avec l'hydratation des ions dans la mesure où ce phénomène est principalement électrostatique, ce qui est vraisemblablement le cas pour les ions ayant une structure de gaz rare, et est également conditionné par les grandeurs z, V_1 et ε_1. Par contre il ne nous semble pas que ces expériences puissent être considérées comme des méthodes de détermination des dimensions intrinsèques des ions en solution aqueuse ni qu'elles soient susceptibles de donner des indications quantitatives sur les dimensions du réseau macromoléculaire solide.

Modification des caractéristiques physico-chimiques d'un macropolymère organique en solution aqueuse par addition d'un sel minéral.

L'introduction d'un sel minéral chimiquement inactif dans une solution macromoléculaire aqueuse, provoque des modifications des propriétés physiques du polymère en solution. C'est ainsi que la viscosité intrinsèque d'un échantillon d'alcool polyvinylique ne prend pas la même valeur lorsqu'on la mesure dans l'eau pure ou dans une solution saline. D'autres expérimentateurs ont décrit des variations de la pression osmotique de ce même polymère, consécutive à l'addition d'électrolyte (7).

Il nous semble possible que ces phénomènes soient provoqués par l'effet électrique que nous avons décrit.

Existence de forces non électrostatiques dans les solutions ternaires : composé organique-eau-électrolyte.

La considération des seules forces électrostatiques qui peuvent s'exercer entre les ions d'une part, l'eau et le polymère d'autre part, conduit à prévoir que l'addition d'un sel minéral provoque toujours une diminution de solubilité du composé organique accompagnée d'une hydratation apparente du solide précipité. Or il est expérimentalement bien connu ([8]) que certains électrolytes solubilisent les réactifs organiques et les polymères hydrophiles comme l'alcool polyvinylique qui se disperse à température ordinaire dans les solutions de thiocyanate.

Cette action nettement différenciée de solutions salines aqueuses de même force ionique entre dans la catégorie générale des phénomènes lyotropes. Il a déjà été prouvé que ces effets ne pouvaient être interprétés en considérant des équilibres de formation de complexes, spécifiques de certains ions ou de certaines fonctions. La raison principale est que ces propriétés différentielles conduisent à ranger les ions dans un ordre qui semble indépendant du phénomène et du composé organique étudiés.

Cette série peut être établie par exemple en comparant le pouvoir solubilisant ou précipitant des différents électrolytes vis-à-vis de l'alcool polyvinylique.

pouvoir précipitant croissant ↑	SO_4^{--}	
Hydratation croissante du polymère.	$S_2O_3^{--}$	
	$CH_3CO_2^-$	
	Cl^-	**pouvoir solubilisant croissant.** ↓
	Br^-	
	I^-	
	SCN^-	

Corrélativement, l'étude de la répartition du réactif ionique dans les systèmes ternaires hétérogènes alcool polyvinylique-eau-électrolyte nous a montré que les sels solubilisants s'accumulaient préférentiellement dans la phase organique ([9]).

Une des caractéristiques fondamentales de la série lyotrope nous semble donc de faire apparaître à l'une de ses extrémités les ions dont le comportement est conforme aux prévisions de la théorie de P. Debye et à l'autre extrémité ceux qui s'en écartent : Cette théorie ne considérant que les forces électrostatiques d'orientation et de polarisation qui peuvent s'exercer entre les particules chargées et les molécules neutres et qui conditionnent les propriétés diélectriques de celles-ci, il nous semble logique d'admettre que l'action des ions placés à l'extrémité opposée de la série

lyotrope ne peut être expliquée qu'en tenant compte d'intéractions de nature différente et en particulier des forces de dispersion de LONDON.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. DEBYE. — *Z. Phys. Chem., Leipzig*, 1927, **130**, 56.
(2) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 51.
(3) G. SCATCHARD. — *Chem. Rev.*, 1931, **8**, 321.
(4) J. SETSCHENOW. — *Z. phys. Chem., Leipzig*, 1899, **4**, 117.
E. CALVET. — *J. Chim. Phys.*, 1938, **35**, 286.
(5) E. J. COHN. — *Physiol. Revs.*, 1925, **5**, 349.
(6) G. CHAMPETIER et J. NÉEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949 M, **16**, 930.
(7) DOBRY. — *J. Chim. Phys.*, 1943, **40**, 152.
(8) J. DUCLAUX. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 401.
(9) J. NÉEL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 2293.

N° 79. — POLYMÉRISATIONS RADIOCHIMIQUES AUX INTENSITÉS ÉLEVÉES

par Adolphe CHAPIRO
et Jeanne SEBBAN-DANON.

[*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

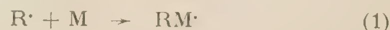
(Manuscrit reçu le 19.6.57.*)*

Au cours de ces dernières années de nombreux chercheurs ont étudié l'influence de l'intensité du rayonnement sur la polymérisation radiochimique de différents monomères vinyliques. Pour le styrolène [1 à 4], le méthacrylate de méthyle [3 à 5] et l'acétate de vinyle [4], on a trouvé que la vitesse de la réaction était proportionnelle à la racine carrée de l'intensité des rayons γ dans un grand intervalle d'intensités.

Dans le cas de l'acrylonitrile et du chlorure de vinyle, le polymère précipite au fur et à mesure de sa formation, ce qui perturbe fortement la cinétique de la réaction et on a trouvé pour la polymérisation radiochimique de ces deux monomères respectivement des lois en $I^{0,8}$ [6] et $I^{0,6}$ [7] analogues aux relations que l'on trouve avec les modes d'amorçage usuels.

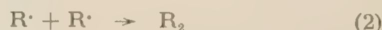
Toutefois lorsque la polymérisation du styrolène [3, 4], du méthacrylate de méthyle [3, 4] et de l'acétate de vinyle [4] est effectuée à des intensités élevées (allant jusqu'à 5 000 à 6 000 roentgens/mn), on observe de légères déviations de la loi classique, les vitesses croissant moins vite que ne le voudrait une loi en $\sqrt{I}$.

Ce résultat a été interprété [8] en admettant qu'aux intensités élevées le monomère n'était plus capable de capter tous les radicaux primaires R· formés par le rayonnement selon :



$$R^\cdot + M \rightarrow RM^\cdot \qquad (1)$$

mais que certains de ces radicaux se recombinaient entre eux :



$$R^\cdot + R^\cdot \rightarrow R_2 \qquad (2)$$

ou avec des chaînes croissantes :



$$R^\cdot + RM^\cdot_n \rightarrow P_n \qquad (3)$$

Le schéma cinétique complet de cette polymérisation a été discuté en détail [8] et certaines conclusions ont pu être vérifiées par l'expérience; en particulier, on a montré que dans le cas des solutions de styrolène dans le toluène la déviation de la loi en $\sqrt{I}$ se produisait pour des intensités d'autant plus petites que la solution était plus diluée [8].

Dans le cas des polymérisations en milieu précipitant aucune déviation des lois en I^α (où $0,5 < \alpha < 1$) n'a pu être observée sauf pour des solutions très diluées d'acrylonitrile dans l'eau [9].

Nous avons récemment eu l'occasion d'utiliser un générateur de rayons X de grande puissance (*), et nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre ce problème et d'examiner de plus près les particularités des polymérisations radiochimiques aux intensités élevées. Nous avons pu étendre les résultats expérimentaux vers des intensités plus grandes pour la polymérisation du styrolène, du méthacrylate de méthyle et de l'acrylonitrile.

Conditions expérimentale.

1° *Remplissage des dilatomètres.* — Nous avons utilisé la technique standard déjà décrite antérieurement [1]. Les monomères préalablement fractionnés par deux distillations successives étaient distillés une troisième fois sous le vide secondaire d'une pompe à diffusion de mercure dans un piège à air liquide d'où ils étaient directement transvasés dans les dilatomètres. Ces derniers étaient constitués par des ampoules cylindriques en pyrex de 13/17 mm de diamètre surmontées de tubes capillaires calibrés. Le volume des ampoules variait de 5 à 7 cm³. Les dilatomètres étaient scellés sous vide immédiatement après leur remplissage.

(*) Nous tenons à remercier la S.A.M.E.S., Grenoble, de nous avoir donné accès à ce générateur et de nous avoir fourni l'aide technique nécessaire pendant toute la durée de ces expériences.

2° *Irradiations :*

a) *Rayons* γ. — Quelques expériences ont été effectuées avec l'acrylonitrile en utilisant une source de 90 curies de cobalt-60 (*). Le dispositif d'irradiation avec cette source a été décrit antérieurement [10]. La température était de 16°,8. Les intensités du rayonnement mesurées à l'aide du dosimètre au sulfate ferreux ($GF_e{}^{+++} = 15{,}5$) étaient de 1 840, 286 et 51 r/mn.

b) *Rayons* X. — Les rayons X étaient produits par un accélérateur d'électrons S.A.M.E.S. dont la fenêtre de sortie était remplacée par une anticathode en cuivre doré. A pleine puissance l'appareil pouvait fonctionner à 5 mA sous 600 kV. Le schéma du dispositif d'irradiation est représenté sur la figure 1. Les dilatomètres étaient fixés horizontalement dans le faisceau de rayons X dans une position bien reproductible. L'axe des ampoules était situé à 5 cm de l'anticathode. L'intensité moyenne du rayonnement X dans le volume des dilatomètres a été mesurée en remplaçant ces derniers par des tubes identiques mais remplis d'une solution de sulfate ferreux. Ces tubes étaient irradiés pendant des temps variables pour chaque régime de fonctionnement de l'accélérateur. Les résultats de cette dosimétrie sont résumés dans le tableau I.

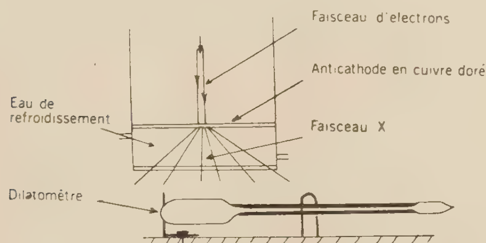


Fig. 1. — Dispositif d'irradiation avec les rayons X de 400-600 kV.

TABLEAU I

Fonctionnement de l'accélérateur	Intensité moyenne du faisceau X en r/mn
400 kV, 1 mA	6 300
450 kV, 1 mA	9 600
450 kV, 1,5 mA	19 560
450 kV, 2 mA	34 000

La température des dilatomètres pendant les irradiations était voisine de 20°. Cependant dans le cas du méthacrylate de méthyle et de l'acrylonitrile nous avons souvent remarqué un échauffement des tubes immédiatement après l'irradiation; cet effet était particulièrement important aux plus fortes intensités.

(*) Nous tenons à remercier M. Haïssinsky de nous avoir prêté cette source.

3° *Mesure de l'avancement de la polymérisation.*

La polymérisation était suivie par dilatométrie. Pour cela le niveau du ménisque dans le capillaire était mesuré à l'aide d'un cathétomètre au 1/20 mm. Pendant la mesure les dilatomètres étaient placés dans un thermostat à 20°. Dans toutes les expériences avec les rayons X, ce mode opératoire entraînait des interruptions très fréquentes des irradiations. La durée de ces interruptions était comprise entre 5 et 10 mn. Les durées des irradiations étaient variables, selon le monomère : 15 à 30 mn pour le styrolène, 3 à 5 mn dans le cas du méthacrylate de méthyle et de l'acrylonitrile.

Résultats et dicsussion.

Avec le styrolène et le méthacrylate de méthyle les courbes de conversion étaient linéaires jusqu'à 3 à 5 %. Cette conversion n'était jamais dépassée pour éviter l' « effet de gel » dans le cas du méthacrylate.

Avec l'acrylonitrile nous avons observé comme dans toutes nos expériences antérieures [1, 6] une période d'accélération suivie d'une partie linéaire de la courbe pour les conversions supérieures à 3 %. C'est la pente de cette partie linéaire que nous avons choisie pour comparer les vitesses de polymérisation.

La figure 2 représente, en coordonnées logarithmiques, la conversion par heure en fonction de l'intensité du rayonnement pour les trois monomères étudiés. Nous avons rassemblé sur cette figure toutes les données expérimentales obtenues antérieurement par les différents auteurs; les points noirs se rapportent aux résultats du présent travail. Tous les résultats ont été recalculés pour 19° en prenant pour la différence des énergies d'activation de propagation et de terminaison $E_p^{\neq} - 1/2\ E_t^{\neq}$ les valeurs 6,2 Kcal pour le styrolène [12] et 5 Kcal pour le méthacrylate de méthyle [13]. Dans le cas de l'acrylonitrile les énergies d'activation $E_p^{\neq}$ et $E_t^{\neq}$ n'étant pas connues, nous avons appliqué aux expériences effectuées à 16°,8 avec la source de 90 curies un facteur correctif de 1,27 de manière à reporter les points correspondant à 51 et 286 r/mn sur la courbe obtenue antérieurement à 19° [6].

Dans le cas des rayons X la température des expériences (voisine de 20°) n'ayant pu être déterminée avec précision, les résultats ont été reportés sur le

graphique sans correction. Comme la chaleur dégagée par la réaction échauffait les ampoules au cours de l'irradiation aux intensités les plus élevées, les points expérimentaux correspondants sont probablement entachés d'une erreur par excès.

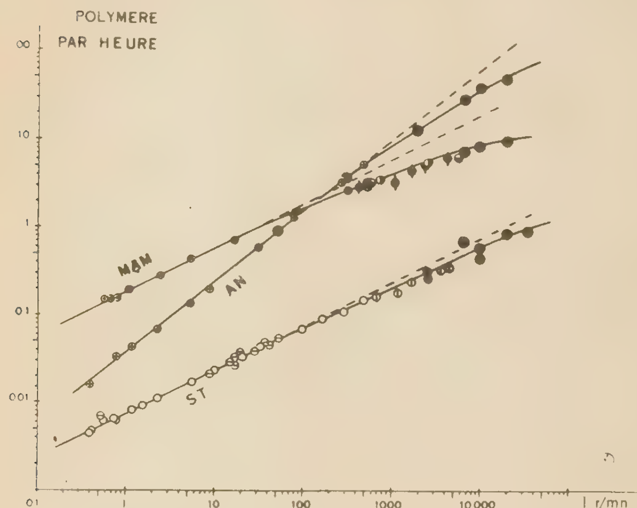


Fig. 2. — Influence de l'intensité du rayonnement sur la vitesse de polymérisation à 19°.
MAM : Méthacrylate de méthyle.
◌ (5), ⊕ (3), ◑ (4), ● (*) ;
AN : Acrylonitrile.
⊕ (6), ● (*) ;
ST : Styrolène.
○ (1,2), ⊖ (11)(**) ⦶ (3) ◌ (4), ● (*).

(*) Présent travail.
(**) Polymérisation amorcée avec le rayonnement mixte de la pile Zoé de Chatillon, équivalence $1r = 1{,}74.10^{10}$ neutrons/cm².

Une autre cause d'erreurs résulte de notre technique de détermination des conversions. En effet si les interruptions ne perturbent pas la réaction dans le cas du styrolène et du méthacrylate de méthyle (1), par contre les résultats obtenus dans ces mêmes conditions avec l'acrylonitrile peuvent être erronés en raison de l'importante post-polymérisation que l'on observe avec ce monomère (1). En effet la polymérisation se poursuivait pendant toute la durée des mesures dilatométriques avec une vitesse notable et comme la durée des interruptions était comparable aux temps d'irradiation (voir ci-dessus) la contribution de la post-polymérisation à l'effet mesuré ne devait pas être négligeable. Il en résulte que les vitesses mesurées sont certainement supérieures aux vitesses réelles des réactions radiochimiques.

Malgré cela, les déviations des lois en $\sqrt{I}$ et en $I^{0,8}$ (pour l'acrylonitrile) apparaissent très nettement sur la figure. Nous avions déjà mis en évidence cette déviation dans le cas du méthacrylate de méthyle (5) et nous avions eu une indication d'un phénomène semblable dans le cas du styrolène en comparant nos résultats (2) avec ceux de BALLANTINE et coll. (3) et de NIKITINA et BAGDASSARIAN (4) [voir (14)] effectués avec des intensités plus fortes.

Le présent travail confirme ces résultats et on voit en outre sur la figure 2 que la déviation de la loi en $\sqrt{I}$ est beaucoup plus importante pour le méthacrylate de méthyle que pour le styrolène. Ceci peut être attribué à deux causes :

1) Le nombre de radicaux libres produits par radiolyse est environ 15 fois plus grand dans le méthacrylate de méthyle que dans le styrolène (1); par conséquent la concentration stationnaire des radicaux R· et surtout des chaînes croissantes $RM_n^{\cdot}$ doit être plus élevée dans le méthacrylate de méthyle ce qui favorise les réactions de recombinaison (2) et (3) au dépens de la capture par le monomère [réaction (1)].

2) La double liaison du méthacrylate de méthyle est moins réactive que celle du styrolène ce qui favorise également une meilleure utilisation des radicaux primaires dans ce dernier [réaction (1)].

Il faut noter encore que la vitesse limite de la polymérisation du styrolène est supérieure à la valeur que nous avions déterminée à partir des constantes de vitesses obtenues dans les solutions diluées de ce monomère dans le toluène (8). Ce résultat pourrait s'expliquer en admettant que la nature des radicaux primaires (différents selon que l'on radiolyse le toluène ou le styrolène) influe sur la valeur du rapport des constantes de vitesse des réactions (1) et (2).

La déviation de la loi en $I^{0,8}$ apparaît également dans le cas de l'acrylonitrile ce qui met en évidence l'existence d'un phénomène analogue dans la polymérisation de ce monomère. Il n'est toutefois pas possible pour le moment d'interpréter complètement ce résultat en raison de la complexité de la polymérisation en milieu précipitant. Nous pensons que la déviation de la loi en $I^{0,8}$ aux fortes intensités est également due à une utilisation incomplète des radicaux libres primaires en raison de la réaction de recombinaison (2). Le fait que cette déviation se produise pour des intensités plus élevées que pour les autres monomères peut être dû soit à la plus grande réactivité de l'acrylonitrile envers les radicaux primaires soit encore au fait que la réaction de terminaison « normale » dans la polymérisation de ce monomère se fait déjà selon un processus de type (3) en raison de l'effet stérique important qui empêche deux chaînes croissantes précipitées de se terminer mutuellement [cf. (15)].

Nous espérons pouvoir prochainement étendre ces expériences à d'autres monomères et à différentes solutions de monomères.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747, 764.
(2) A. Chapiro et P. Wahl. — *C. R.*, 1954, **238**, 1803.
(3) D. S. Ballantine, A. Glines, D. J. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian et A. J. Restaino. — *J. Polym. Sc.*, 1956, **19**, 219.
(4) T. S. Nikitina et Kh. S. Bagdassarian. — *Recueil de travaux sur la chimie des radiations. Académie des Sciences de l'URSS*, Moscou, 1955, 183 (voir aussi S. S. Medvedev. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 677.)
(5) A. Chapiro et E. Migirdicyan. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 439.
(6) A. Prevot-Bernas et J. Sebban-Danon. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 418.
(7) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 512.
(8) A. Chapiro, M. Magat, J. Sebban et P. Wahl. — *Symposium Internat. Chim. Macromoléculaire*. Milan-Turin, 1954, Suppl. de la *Ricerca Scientifica*, p. 73.
(9) E. Collinson et F. S. Dainton. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 212.
(10) M. Cottin. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 903.
(11) Y. Landler. — *Thèse*, Paris 1952.
(12) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua et E. J. Hart. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1700.
(13) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua et E. J. Hart. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 497.
(14) A. Chapiro. — *Ind. Plast. Modernes*, 1956, **8**, n° 9, 67.
(15) J. Durup et M. Magat. — *J. Polym. Sc.*, 1955, **18**, 586.

N° 80. — RÉACTIONS DE TERMINAISON DANS LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE EN MILIEU PRÉCIPITANT

par Florence FAYARD.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences.*]

(Manuscrit reçu le 28.6.57.*)*

La terminaison de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en phase homogène a été étudiée par Bevington, Melville et Taylor (1). Nous avons appliqué la même méthode à la polymérisation en milieu précipitant, dans l'eau d'une part et dans le méthanol d'autre part.

La polymérisation est amorcée par la photolyse de l'αα'azobis-isobutyronitrile marqué par du C^{14} sur le groupement C≡N. Le corps nous a été fourni par M. Pichat, du C.E.A. (Saclay). Le polymère obtenu en fin de polymérisation est porteur en bout de chaîne de radicaux primaires radioactifs. Certains bouts de chaîne cependant ne comportent pas de radicaux primaires, ce sont ceux qui ont été formés par disproportionnement, par transfert ou qui sont terminés par occlusion. Appelons α le nombre de radicaux primaires par chaîne. Suivant le mode de terminaison, α varie de 1 à 2. S'il y a transfert sur le monomère ou sur le solvant, α peut être inférieur à 1. Le coefficient α se déduit expérimentalement de la radioactivité du polymère et de sa masse moléculaire M.

$$\alpha = \frac{5}{4} \times \frac{M}{100,1} \times \frac{\text{activité du carbone dans le polymère}}{\text{activité du carbone dans l'initiateur}}$$

Les conditions de polymérisation sont décrites dans le tableau I.

Les polymères étaient séparés complètement de l'initiateur suivant le procédé décrit par Bevington, Melville et Taylor.

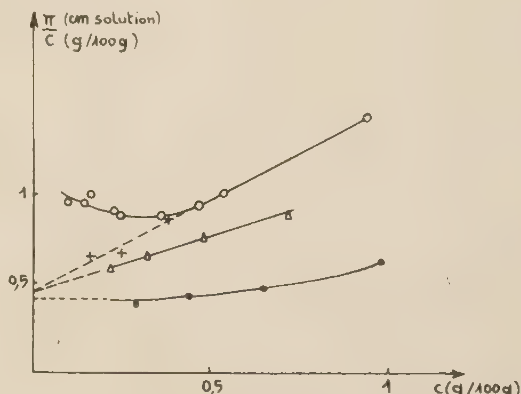


Fig. 1. — Pression osmotique du polymère P.E. dans différents solvants.

● dans un mélange 44 % benzène 56 % méthanol.
+ dans le chloroforme.
○ dans le benzène.
Δ dans un mélange 75 % benzène 25 % méthanol.

Les masses moléculaires étaient mesurées avec un osmomètre de type Fuoss et Mead, garni d'une membrane de cellulose dénitrée et employé en méthode

TABLEAU I.

Conditions de polymérisation.

Polymère	Conc. initiateur $g\ l^{-1}$	Conc. monomère $mole\ l^{-1}$	Temps d'irradiation heures	Degré de conversion %
—	—	—		
P.E.	[?](*)	0,132	3/4	23.8
P.M.	0,2	0,85	18	64

P.E. : Polymère préparé dans l'eau.
P.M. : Polymère préparé dans le méthanol.
Température : 20°,5.

(*) L'initiateur est pratiquement insoluble dans l'eau; cependant, on a préparé une solution aqueuse d'initiateur en laissant 24 h en contact l'initateur et l'eau et en filtrant ensuite. La concentration est trop faible pour être mesurée, mais suffit à amorcer la polymérisation.

statique. Nous avons utilisé plusieurs solvants. Les figures 1 et 2 représentent la variation de π/c en fonction de c, π étant la pression osmotique en cm de solution et c la concentration de polymère dans la solution en g/100 g. Avec ces unités, la masse moléculaire est donnée par la même formule pour tous les solvants :

$$M = \frac{2,53.10^5}{\pi/c}$$

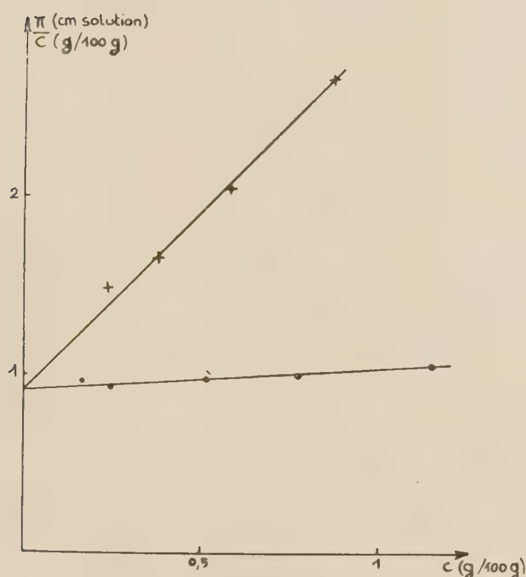


Fig. 2. — Pression osmotique du polymère P.M. dans différents solvants.

● dans un mélange 44 % benzène 56 % méthanol.
+ dans le chloroforme.

On vérifie sur la figure 1 que la pente des droites π/c (c) est plus faible pour les mauvais solvant que pour les bons. La valeur de π/c extrapolée aux faibles concentrations devrait théoriquement être la même pour tous les solvants. On voit que dans notre cas le benzène fait exception à cette règle : pour une raison inconnue de nous, les mesures faites à des concentrations inférieures à 0,5 g/100g sont aberrantes.

Le dosage du C^{14} a été effectué par l'intermédiaire de CO_2. Les polymères et l'initiateur dilué étaient brûlés dans un courant d'oxygène en présence d'oxyde de cuivre. Le gaz carbonique était recueilli sous forme de CO_3Ba. Les rendements étaient de 85 à 90 %. L'activité du gaz carbonique a ensuite été mesurée avec des compteurs Geiger-Muller (2) par Mme Delibrias du C.E.A., que je tiens à remercier ici.

Les résultats sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Résultats des mesures.

Polymère	[P.E.]	[P.M.]
$[\eta]$ viscosité intrinsèque	2,7	1,53
M_v viscosimétrique	$6,0.10^5$	$2,95.10^5$
$(\pi/c)_0$ dans C_6H_6	0,88	
$(\pi/c)_0$ moyen dans les autres solvants	0,44	0,91
M_n osmométrique	$5,6.10^5$	$2,78.10^5$
Taux de comptage corrigé, en cp/mn	87,5	182
α, déduit de M_n	0,91	0,93
α, déduit de M_v	0,97	0,99

Taux de comptage corrigé de l'initiateur : 6,75 10^5 cp/min.
π en cm de solution, c en g/100 g.
M_v a été calculé par la formule de Baysal et Tobolsky.

Bevington, Melville et Taylor ont trouvé $\alpha = 1,18$ en solution homogène et à 25°, valeur nettement supérieure à celle que nous avons obtenue. D'après notre résultat, la terminaison s'effectuerait en phase hétérogène, uniquement par disproportionnement ou par occlusion.

Dans le cas de l'eau, le transfert est énergétiquement très improbable. En effet, en adoptant pour l'énergie de liaison C — H une valeur de 96 kcal, on voit que la réaction :



$$—C^{\cdot} + H_2O \rightarrow —C—H + .OH$$

est endothermique d'environ 22 Kcal, α devrait donc être compris entre 1 et 2. Les erreurs sont dues :

— à l'erreur sur la masse moléculaire dont on voit sur les figures 1 et 2 qu'elle peut atteindre plusieurs %.

— à la formation spontanée de polymère dans les solution aqueuses de méthacrylate de méthyle, même en absence d'initiateur. Ce phénomène n'est pas reproductible, il correspond à l'amorçage de quelques chaînes par des fragments non marqués et peut abaisser de quelques % la valeur de α.

Dans le cas du méthanol, il est possible que la valeur de α soit abaissée par le transfert. La constante de transfert n'est pas connue actuellement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bevington, Melville et Taylor. — *J. of Pol. Sci.*, 1954, **12**, 449.. — *J. of. Pol. Sci.*, 1954, **14**, 463.
(2) Mme G. Delibrias. — *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, p. 238, 1955.

N° 81. — PHÉNOMÈNES DE RÉDUCTIONS PROVOQUÉS PAR LES RAYONNEMENTS NUCLÉAIRES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPOSÉS MINÉRAUX (*)

par Marc LEFORT.

[*Institut de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Paris, à Orsay (S.-et-O.).*]

(Manuscrit reçu le 12.6.57.*)*

SOMMAIRE

L'irradiation aux rayons γ du radiocobalt et aux rayons X de 10 et de 8 KeV, de diverses solutions aqueuses acides de sels cériques, de bichromate, de sels thalliques et cobaltiques, provoque la réduction de tous ces composés avec un rendement G voisin dans tous les cas de 2,4 pour les rayons γ et 2,7 pour les rayons X. Cette réduction doit être essentiellement attribuée à la part de l'énergie cédée aux molécules d'eau par les rayons δ, sous forme d'ionisations rapprochées, le reste de l'énergie conduisant à des radicaux libres dont les effets d'oxydo-réduction s'annulent. Ce rendement varie donc avec le taux de perte d'énergie le long des trajectoires, taux lié à la nature du rayonnement utilisé.

Les résultats d'expériences sur l'influence de divers facteurs (addition de Br^-, de benzène, d'hydrogène etc.) sur le rendement de réduction des ions cériques, et sur l'échange induit par les rayons γ entre les valences III et VI du chrome, confirment ce point de vue.

Seuls les ions permanganates sont réduits avec un grand rendement par suite de l'oxydation des ions Mn^{++} par MnO_4^-.

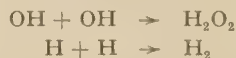
On donne également quelques résultats obtenus avec les rayons α du polonium.

Les rayonnements de grande énergie (X, γ, α, etc.) provoquent à la suite de leur absorption par les solutions aqueuses, des réactions d'oxydo-réduction. L'une des étapes les plus importantes est la formation de radicaux libres OH et H à partir des molécules d'eau [1]. On admet que dans la plupart des cas les radicaux hydroxyles conduisent à des oxydations tandis que les atomes d'hydrogène provoquent des réductions. Cependant la production et la disparition de ces deux types de radicaux est un phénomène rapide associé au passage de la trajectoire de la particule ionisante primaire ou des électrons secondaires de grande énergie, et l'application des règles de cinétique habituelles admettant un état « stationnaire » des produits intermédiaires ne permet pas toujours de rendre compte des variations des effets observées en fonction de la dose absorbée.

On doit alors distinguer deux types schématiques de phénomènes : ceux dont la vitesse est déterminée par des réactions entre radicaux, et ceux pour lesquels les étapes intermédiaires qui déterminent la vitesse sont du premier ordre par rapport aux intermédiaires. Dans le premier cas, on ne peut appliquer de cinétique basée sur une répartition uniforme des radicaux ou autres intermédiaires et il faut alors calculer une distribution spatiale en fonction du temps et multiplier les effets produits pour chaque trajectoire ou portion de trajectoire par le nombre de trajectoires correspondant à une dose absorbée donnée.

Dans le second cas, on peut traiter le problème de façon équivalente à la méthode dite des états stationnaires, en considérant non plus la concentration en radicaux mais leur nombre pour une dose donnée.

Même avec des électrons de plusieurs MeV pour lesquels la formation d'ions est très clairsemée dans la solution, une partie de l'énergie est cédée au milieu par l'intermédiaire d'électrons secondaires ou tertiaires de faible énergie (rayons delta) qui produisent sur leurs fins de parcours des ionisations rapprochées et par suite des radicaux libres en concentration locale élevée [2]. Il en résulte une probabilité accrue des réactions de combinaisons :



$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$
$$H + H \rightarrow H_2$$

et de tous les processus dans lesquels n'intervient pas le soluté dont la concentration reste faible devant celle des radicaux ou des ions.

(*) Communication présentée au Congrès International de Chimie à Paris : 19 juillet 1957.

On peut s'attendre en outre à ce que la part de l'énergie absorbée qui conduit ainsi à la formation d'eau oxygénée puisse dépendre, à partir d'une certaine valeur, de la concentration en corps dissous, et surtout ne soit pas obligatoirement la même que celle qui conduit à la formation d'hydrogène, puisque, ni les processus de neutralisation des ions conduisant à OH et à H, ni les vitesses de diffusion de OH et H, ni les vitesses de réactions de ces deux radicaux entre eux et avec un corps dissous, ne sont les mêmes.

L'influence de ces réactions de combinaison intervenant à partir de grappes de radicaux libres, a été discutée par de nombreux auteurs depuis qu'ALLEN (2) a eu le mérite de souligner son importance.

Dans le travail rapporté ici, nous avons pu montrer que *la plupart des phénomènes de réduction en solutions aqueuses diluées* de composés minéraux à potentiels d'oxydo-réduction élevés (supérieurs à 1 v) *sont dûs seulement à la part de l'énergie qui est cédée à l'eau par les rayons δ sous forme d'ionisations rapprochées* les unes des autres de quelques angströms ou au maximum de quelques dizaines d'Å.

Notre étude a porté principalement sur l'action des rayons γ, X et α sur les ions cériques, bichromates et chromates en milieu acide sulfurique, et nous avons fait quelques expériences avec les ions thalliques et cobaltiques. Nous dirons enfin quelques mots des ions permanganate dont le comportement est assez différent.

I. — Réduction des ions cériques en milieu acide sulfurique normal.

On sait depuis CLARK et COE (3) que les ions cériques sont réduits par les rayons X en solution acide. Il a été montré ensuite par plusieurs auteurs (4) que cette réduction était accompagnée de dégagement d'hydrogène moléculaire. On dut donc admettre qu'une partie de l'hydrogène échappait à la capture par les ions cériques pourtant très oxydants et donnait lieu à l'hydrogène moléculaire.

Nous avons porté dans le tableau I les rendements de réduction avec divers types de rayonnement : rayons γ du radiocobalt, rayons X de 10 et 8 keV, rayons α du polonium, pour lesquels les valeurs moyennes de T.E.L. (Transferts d'énergie linéaires) indiquées en keV par micron, vont en croissant.

Dans tous les cas le rendement reste constant quelle que soit la concentration en cérium IV entre 10^{-4} et 10^{-2} M et presque jusqu'à la réduction complète. Il ne dépend pas du débit de la dose absorbée, ni de la présence d'oxygène mais est extrêmement sensible aux impuretés. Les résultats ne sont vraiment très reproductibles qu'en utilisant pour préparer les solutions, de l'eau tridistillée, préirradiée puis débarrassée de l'eau oxygénée formée par le rayonnement par photolyse. Cette eau est ainsi exempte de toute impureté organique.

On a comparé les rendements à ceux d'oxydation du sulfate ferreux et on peut constater une influence indiscutable du type de rayonnement sur le rapport des deux rendements. Dans le tableau I, on donne également les rendements en hydrogène et en oxygène. G_{H_2} augmente lorsque la densité des ions croît et l'on peut penser que l'oxygène est produit par la réaction :



$$H_2O_2 + Ce^{IV} \rightarrow Ce^{III} + HO_2 + H^+$$



$$HO_2 + Ce^{IV} \rightarrow Ce^{III} + O_2 + H^+$$

Son rendement nous indique donc directement celui de la réaction de formation d'eau oxygénée par combinaison de radicaux OH dans les zones de grande concentration. Le rapport $\frac{G_{O_2}}{G_{H_2}}$ représente alors le rapport des réactions de combinaison de OH et de H. Ce rapport décroît lorsque l'ionisation devient plus dense et est égale à 1 pour les rayons α du polo-

TABLEAU I.

Irradiations de solutions 10^{-3} N *de sulfate cérique.* (H_2SO_4 0,8 normal).

Rayonnement	γ^{60} Co	X 10 keV	X 8 keV	α 5,3 MeV
T.E.L. en keV/μ	0,36	4,1	4,7	146
$G_{Fe^{III}}$ (air)	15,6	14,15	13,4	5,6 (*)
$G_{Ce^{III}}$	2,4	2,7	2,9	3,2 (**)
$G_{Ce^{III}}(H_2)$	4,2	4,2		3,2
$G_{Ce^{III}}$ (Benzène)	8,2	8,0		4,2
$G_{O_2} = G_{H_2O_2}$	0,8	1,0		1,6
G_H	0,45	0,65		1,6
G_{H_2}	3,65	3,3		— 0,6
G_{OH}	2,95	2,6		
— G_{H_2O} (H_2SO_2 0,8 N)	4,55	4,6		3,8

(*) Détermination récente (16).
(**) Valeur publiée par M. HAÏSSINSKY et M. C. ANTA, v. réf. 17.

nium. Il diminue également lorsqu'on ajoute initialement des ions céreux en concentration 10^{-2} M.

Influence des impuretés ou de divers autres corps dissous.

On a déjà vu que la présence d'oxygène ne modifie pas le rendement de réduction des ions cériques. Une pression d'hydrogène de 1 atmosphère augmente par contre le rendement seulement pour les rayons γ (voir tableau I), à condition de travailler avec des solutions très soigneusement purifiées.

L'addition d'ions bromure amène une diminution du rendement de réduction par les rayons γ. Pour 10^{-1} M en bromure, le rendement passe de 2,4 à une valeur voisine de 1,5 et le rendement en oxygène diminue aussi. Cette diminution est encore plus sensible avec les rayons X, et un récent travail non encore publié de N. F. Barr (5) montre que l'addition de bromure en concentration molaire à une solution d'ions cériques irradiée avec des hélions de 30 MeV, conduit à une oxydation des ions céreux au lieu de la réduction habituelle.

L'addition de benzène en concentration inférieure à 10^{-5} M, augmente le rendement initial de 2,4 à 8,2 pour les rayons γ et 3,2 à 4,2 pour les rayons α. Cet effet est observé aussi bien en présence qu'en absence d'air.

II. — Interprétation des résultats sur le cérium.

Ces résultats en accord avec ceux de Sworski (6), s'interprètent bien en admettant que les effets de réduction observés proviennent des seuls radicaux formés en grande concentration locale. Ceux qui sont produits au contraire de façon clairsemée voient leurs effets annulés par les deux réactions :



$$H + Ce^{IV} \rightarrow H^+ + Ce^{III}$$
$$OH + Ce^{III} \rightarrow OH^- + Ce^{IV}$$

Les expériences avec cérium marqué, de Challenger et Masters (7) ont d'ailleurs clairement montré que l'échange entre les deux valences était beaucoup plus rapide sous l'influence du rayonnement γ que dans les conditions thermiques habituelles. La valeur du rendement en oxygène, inférieure à $\frac{1}{2}$ $G_{Ce^{III}}$, montre d'autre part que pour les rayons γ, l'eau oxygénée n'est pas seule responsable de la réduction. *Dans les conditions de faible concentration en ions céreux*, la proportion de radicaux OH se combinant en H_2O_2 est plus grande que celle d'atomes H conduisant à H_2. Un certain nombre d'atomes H ou d'électrons lents provenant des régions de grande densité se trouvent donc suffisamment dilués au cours de leur diffusion, pour que la réaction très rapide avec les ions cériques l'emporte sur la combinaison. D'après le rendement en oxygène, le rendement de ces atomes H serait de

$$G_{Ce^{III}} - 2G_{O_2} = 2,4 - 1,6 = 0,8.$$

Lorsque l'on ajoute des ions céreux en grande concentration, le rendement en H_2O_2 primaire diminue par suite de la compétition entre $OH + OH$, et $OH + Ce^{III}$. $G_{H_2O_2}$ tend alors à se rapprocher de G_{H_2}.

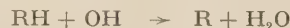
Le même phénomène a lieu par addition de bromure suffisamment concentré; on sait que ces ions sont de très bons capteurs des radicaux OH et peuvent donc diminuer la formation de H_2O_2. Les atomes de brome formés sont très facilement réduits par les atomes H, de sorte que sans aucun changement net du bromure, le rendement de combinaison $OH + OH$ est abaissé et que les atomes d'hydrogène en excès sont utilisés.

D'autre part lorsqu'on peut empêcher l'annulation des effets des radicaux OH et H formés de façon clairsemée, on augmente considérablement le rendement. C'est ainsi que l'on peut expliquer l'effet de l'hydrogène par la réaction :



$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$$

et surtout du benzène par :

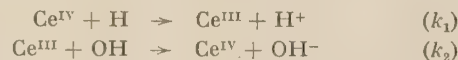


$$RH + OH \rightarrow R + H_2O$$

le radical phényle se comporte ensuite comme réducteur pour Ce^{IV}, de sorte que le rendement de réduction devient égal à : $G_{OH} + G_H + {}_2G_{H_2O_2} = 8,2$.

On peut exprimer d'une façon plus générale, à partir des résultats sur le cérium, les rendements en radicaux libres OH et H et en produits moléculaires, H_2O_2 et H_2, *dans les conditions particulières au système*, sans examiner pour le moment l'origine et le mode de formation de ces divers produits.

A partir des deux réactions en solution quasi homogène :



$$Ce^{IV} + H \rightarrow Ce^{III} + H^+ \qquad (k_1)$$
$$Ce^{III} + OH \rightarrow Ce^{IV} + OH^- \qquad (k_2)$$

En appelant D le débit de dose adsorbée (dose par seconde), on obtient :

$$\frac{d_{Ce^{III}}}{dt} = k_1(H)(Ce^{IV}) - k_2(OH)(Ce^{III})$$

$$\frac{d(H)}{dt} = G_H D - k_1(H)(Ce^{IV}) = 0 \qquad H = \frac{G_H D}{k_1(Ce^{IV})}$$

$$\frac{d(OH)}{dt}\ G_{OH}D - k_2(OH)(Ce^{IV}) = 0 \qquad OH = \frac{G_{OH}D}{k_2(Ce^{III})}$$

$$\frac{d(Ce^{III})}{dt}_{(1)} = G_H D - G_{OH} D$$

Il faut ajouter l'effet de l'eau oxygénée produite pour chaque portion de trajectoire favorable à la

combinaison et le multiplier par la dose absorbée par seconde :

$$\left(\frac{d(Ce^{III})}{dt}\right)_{(2)} = {}_2G_{H_2O_2}D$$

Au total :

$$\frac{d(Ce^{III})}{D.dt} = G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = 2{,}4$$

A partir des équations :

$$G_{OH} + G_H + 2G_{H_2O_2} = 8{,}2$$
$$G_{OH} - G_H + 2G_{H_2O_2} = 2{,}35$$
$$G_{H_2O_2} = G_{O_2} = 0{,}8$$

on trouve $G_{OH} = 2{,}95$, $G_H = 3{,}65$.

On peut remarquer que $G_{H_2} = 0{,}45$ et $G_{H_2O_2} = 0{,}8$ sont des valeurs satisfaisantes pour le bilan. On obtient alors le nombre de molécules d'eau décomposées dans les conditions définies plus haut.

$$(H_2SO_4\ 0{,}8\ N,\ Ce^{IV} = 10^{-3}\ M) : - G_{H_2O} = 4{,}55.$$

Le même calcul donne des valeurs différentes pour les irradiations avec les photoélectrons de 10 keV, comme on peut le voir sur le tableau.

III. — Action des rayons γ et α sur les ions bichromates.

Comme les ions cériques, le bichromate en milieu acide est réduit par H_2O_2 (le potentiel d'oxydo-réduction est + 1,44^V pour Ce^{IV}/Ce^{III} et de + 1,33^V pour $Cr_2O_7^{--}/Cr^{III}$). Le rendement de réduction par les rayons γ est égal à 2,4 équivalents par 100 eV et est influencé de façon moins sensible mais très semblable au cérium, par les impuretés [8], les ions bromures ou le benzène. On verra dans le tableau II les diverses valeurs comparées des rendements de réduction de Cr^{VI}, Ce^{IV}, Tl^{III}, Co^{III} et V^V. Nous nous sommes surtout intéressés à deux aspects dn système chromate-chrome trivalent.

a) Réaction d'échange sous l'influence des rayons γ

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle le rendement de réduction observé est dû aux radicaux libres déjà combinés en H_2O_2 et à l'excès d'atomes H qui en résulte, nous avons essayé de montrer l'existence de deux réactions inverses d'oxydation et de réduction comme cela a été fait pour le cérium et le thallium. Les expériences ont été conduites sur un mélange de Cr^{VI} et Cr^{III} où le chrome de valence III était initialement le seul marqué avec ^{52}Cr. Après irradiation, on séparait par électrophorèse sur papier ou par précipitation par NH_3, les deux valences. On a pu constater que les ions hexavalents étaient devenus radioactifs et faire des mesures quantitatives d'autant mieux que l'échange thermique est nul ou très lent (9).

b) *Influence du* pH :

Avec les rayons γ on a irradié à pH 2 et 3, dans des conditions pour lesquelles on sait que l'eau oxygénée ne réduit pas Cr^{VI}. Le rendement initial passe assez brusquement de 2,4 à 0,7 à pH 2 et reste ensuite constant jusqu'à pH 3,5. Ce rendement initial de 0,7 baisse ensuite lorsque l'on prolonge l'irradiation. Dans les mêmes conditions de pH, la réduction par les rayons α n'a plus lieu du tout. On peut rapprocher ce phénomène de la valeur $G_H - G_{OH}$ calculée précédemment pour le cérium. En effet, lorsque H_2O_2 n'agit plus sur Cr^{VI}, les atomes H en excès peuvent le faire encore. Cependant, dès qu'H_2O_2 s'accumule suffisamment, la réaction $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$ entre en compétition avec $Cr^{VI} + H$ et limite le rendement de réduction.

TABLEAU II.

Irradiations aux rayons γ de solutions 10^{-3} équivalents/litre de divers composés (H_2SO_2 0,8 N).

Ions en solution	Ce^{IV}	Cr^{VI}	Tl^{III}	Co^{III}	V^V (*)	MnO_4^- (**)
$G_{réduction}$ en équivalents	2,4	2,4	2,3	2,3	2,7	8,1
$G_{réd.}$ (benzène)	8,2	8,2	8,1			8,1
G_{H_2}	0,45	0,45	0,4	0,45	0,45	
G_{O_2}	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	
G_{OH}	2,95	2,95	3,0		2,8	
G_H	3,65	3,65	3,7		3,7	
$-G_{H_2O}$	4,55	4,55	4,6		4,6	
Rayons α 5,3 MeV	3,2	3,0	3,1			5
G_{H_2} (α)	1,6	1,5				1,5

(*) D'après le travail de Pucheault et Ferradini [13].
(**) Travail en cours de Simonoff [14].

IV. — Divers autres systèmes. Thallium, Cobalt, Vanadium.

Challenger et Masters ([10]) ont étudié la réduction des ions thalliques (potentiel d'oxydo réduction $Tl^{+++}/Tl^{+} = +1,25\ v$) et trouvent un rendement de 2,68 équivalents par 100 eV pour des rayons X d'un générateur de 50 kV. On verra dans le tableau II que les valeurs que nous avons trouvées sont en bon accord avec ces auteurs et que les ions thalliques se comportent de façon très analogue à celle des ions cériques. D'après Sworski ([11]) la réaction $OH + Tl^{+}$ est plus rapide que $OH + Ce^{III}$, et cet auteur a trouvé que lorsqu'on mélange sels cériques et sels thalleux, le rendement de réduction de Ce^{IV} passe à 8,2 puisque les ions Tl^{++} formés par action des OH réduisent les ions cériques.

Le cas du cobalt est sans doute assez différent (E_0 pour $Co^{+++}/Co^{++} = 1,82$ V en HNO_3 3M). En effet dans les conditions où nous nous sommes placés, 10^{-3} M, H_2SO_4 0,8 N, les ions cobaltiques ne décomposent l'eau que très lentement et ne sont réduits qu'avec une vitesse faible par H_2O_2. Nous avons cependant trouvé un rendement aux rayons γ de 2,3 peu différent de celui des ions cériques.

Cette valeur est un peu plus faible que celle donnée par Baxendale ([12]) pour l'irradiation aux rayons X Étant donné que nous avons trouvé, comme cet auteur, que la réaction n'est suivie d'aucun effet prolongé attribuable à H_2O_2, mais qu'en absence d'air, la réduction est accompagnée de dégagement d'oxygène avec un rendement de 0,8, nous pensons que l'eau oxygénée formée dans les régions de grande concentration est attaquée par les radicaux OH avant de réagir avec les ions cobaltiques :



$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \quad (G = 0,8)$$

et que la réduction se fait par l'intermédiaire de HO_2 :



$$HO_2 + Co^{III} \rightarrow Co^{II} + H^{+} + O_2 \quad (G = 0,8)$$

On peut reprendre alors pour ce système les valeurs $G_H = 3,65$, $G_{OH} = 2,95$ et $G_{H2O2} = 0,8$ puisque :

$$G_{Co^{++}} = G_{HO_2} + G_H - (G_{OH} - G_{H_2O_2}).$$

Comme $G_{HO2} = G_{H2O2}$ on retrouve

$$G_{Co^{++}} = {}_2G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}.$$

La réduction du vanadium pentavalent en tétravalent ($E_0 = +1,0\ v$) a été étudiée par J. Pucheault et C. Ferradini ([13]). Les valeurs qu'on trouvées ces auteurs pour G_{H_2}, G_{O_2} et G_V sont 0,45 et 0,9 et 2,7.

Ce système présente d'après ces auteurs des particularités intéressantes. Il se comporte globalement comme le cérium en milieu acide H_2SO_4 0,8 N, bien que le détail des réactions soit différent. En effet l'eau oxygénée n'agit pas directement sur V^V mais comme dans le cas du cobalt, la réaction :



$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$$

conduit à un effet identique :

$$-G_V V = G_H - G_{OH} + {}_2G_{H_2O_2}.$$

Par contre si l'on ajoute du vanadium IV en concentration 2 ou 3.10^{-2} M, le rendement de réduction baisse. Tous les radicaux OH finissent en effet par être captés par les ions de valence IV, et l'eau oxygénée s'accumule dans la solution puis oxyde le V_V en pervanadate VO_4^-. Le rendement de disparition de VO_2^+ est alors égal à la somme du rendement de réduction $G_H - G_{OH}$ et du rendement de formation de VO_4^-

$$-G(VO_2^+) = G_H - G_{OH} + G_{H_2O_2} = 1,8$$
$$G_{VO_4^-} = G_{H_2O_2}$$

La valeur de 1,8 confirme entièrement les rendements de G_H, G_{OH} et G_{H2O2} trouvées par ailleurs.

Le système vanadium V/IV présente un autre intérêt. C'est celui de faire apparaître plus nettement que le cérium, que les valeurs de G_H, G_{OH}, etc., ne sont pas immuables mais restent valables seulement pour une concentration suffisamment faible en vanadium IV. Lorsque celle-ci atteint 10^{-2} M, les auteurs cités ont pu montrer que le rendement de réduction baisse parce que les radicaux OH qui ordinairement se combinent en H_2O_2, oxydent les ions vanadyle. On diminue donc G_{H2O2} et on augmente G_{OH}.

V. — Solutions de permanganate de potassium.

Tous les systèmes étudiés jusqu'ici peuvent donc être caractérisés par le fait que seuls les radicaux produits en concentration locale élevée finissent par avoir un effet sur le corps dissous, que cet effet soit dû à l'oxydation de H_2O_2 en O_2 par la valence supérieure du composé, ou à des réactions secondaires comme $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ dont le résultat est identique. Dans certaines conditions spéciales on trouve cependant un rendement beaucoup plus grand ($G = 6,5$) pour la réduction des ions vanadates (polyvanadates), mais le cas du permanganate ($E^0 = 1,51$ pour MnO_4^-/Mn^{++}) est le seul connu jusqu'ici pour lequel le rendement atteint dans tous les cas, un rendement supérieur à 7. Ce rendement dépend du pH des solutions et d'autres conditions et je me bornerai ici à donner quelques caractéristiques de la réduction des solutions en acide sulfurique 0,8 normal, puisque l'étude complète du phé-

nomène a été entreprise au laboratoire par SIMONOFF [14].

a) Le rendement initial de réduction par les rayons γ est égal à 8,1 équivalents, en présence comme en absence d'air. Il est peu sensible à la présence d'impuretés organiques.

b) La réduction ne conduit jamais à la valence inférieure Mn^{++}, même si l'on augmente l'acidité (H_2SO_4 8 N). La valence moyenne à laquelle on est conduit dépend du pH et de la présence d'oxygène. Elle a été déterminée par une double analyse de la quantité de MnO_4^- détruit et du nombre d'équivalents de valence supérieure à 2 (Mn^{++}) restant dans la solution. Une étude détaillée sera donnée ultérieurement. Pour H_2SO_4 0,8 N, la valence moyenne est de 3,35 en présence d'air. Un rendement de cet ordre nécessite le concours de tous les radicaux libres formés dans l'eau et on ne peut plus envisager de réactions inverses s'annulant. L'explication de cet aspect particulier de la réduction de MnO_4^- par les rayons γ est fournie par les propriétés oxydo-réductrices de Mn^{++}. En effet cet ion est très facilement oxydé par MnO_4^-, si bien qu'au fur et à mesure de l'irradiation on a une réaction rapide que l'on peut écrire globalement :



$$_2MnO_4^- + _3Mn^{++} \rightarrow 5MnO_2 + 4H_2O + 4H^+.$$

On observe le précipité de MnO_2 surtout pour des pH moins acides, mais il apparaît également même en solution 3 N en H_2SO_4, bien que plus lentement.

Si l'on observe la disparition de MnO_4^-, on s'aperçoit qu'après la fin de l'irradiation, cette disparition continue de se produire et que cet effet prolongé a bien les mêmes caractéristiques cinétiques que la réaction citée au-dessus.

On peut penser que dans la compétition possible entre $OH + Mn^{++}$ d'une part, et $Mn^{++} + MnO_4^-$ de l'autre, la deuxième réaction l'emporte complètement dès que la concentration en MnO_4^- est suffisante. Les radicaux OH laissés pour compte peuvent alors se combiner pour donner H_2O_2, réducteur de MnO_4^-.

Dans ces conditions on pourra écrire :

$$G_{réduct.} = G_H + G_{OH} + {}_2G_{H_2O_2} = 8,1.$$

On comprend alors pourquoi le benzène n'a guère d'effet sur cette réduction.

Le phénomène se complique certainement selon les conditions de pH et de concentration en SO_4^{--}. On devra probablement envisager la possibilité de réactions réductrices des radicaux OH sur le permanganate ou sur des états de valence intermédiaires comme MnO^{--} ou Mn^{+++}, du même genre que celle suggérée pour les ions cériques par HAISSINSKY et LEFORT [4].



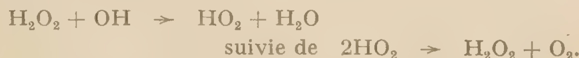
$$H_2O + Mn^{n+} + OH \rightleftharpoons Mn^{(n-1)+} + H_2O_2 + H^+.$$

Nous avons seulement voulu mettre en évidence ici la situation spéciale des ions MnO_4^- par rapport à tous les autres systèmes réduits par les rayons γ.

VI. — Quelques remarques relatives aux effets des rayons alpha.

Les rendements de réduction par les rayons α sont compris entre 3 et 3,2 pour tous les systèmes étudiés, sauf pour le permanganate ($G \sim 5$). Lorsqu'on a fait des mesures de dégagement gazeux on trouve que le rendement en oxygène est à peu près moitié du rendement de réduction ; par conséquent la réduction serait entièrement due à H_2O_2 et aucun hydrogène atomique n'est produit en excès. Donc on pourrait écrire $2G_{Ce}^{III} = G_{H_2O_2} = G_{O_2}$. D'après les résultats obtenus sur l'influence du benzène, la proportion de radicaux restés libres de réagir sur un corps dissous est faible ($G_H + G_{OH} \sim 1,3$) et ne prend pas plus de 25 % de l'énergie absorbée.

A partir des résultats obtenus sur l'eau pure [15] on a pu penser que dans le cas des rayons α, l'eau oxygénée formée le long de chaque trajectoire était partiellement détruite sur le lieu même de sa production par la réaction :



$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$$

$$\text{suivie de} \quad 2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

C'est ainsi que l'on explique la formation d'oxygène.

Grâce aux résultats expérimentaux sur les solutions très diluées de sulfate ferreux on a été amené à admettre [16] qu'avec les rayons α on pouvait définir un rendement en radicaux OH immédiatement combinés en H_2O_2, $G_M(OH) = 2,7$ et en radicaux OH susceptibles de réagir soit sur H_2O_2 soit sur un corps dissous $G_R(OH) = 0,95$. On a trouvé également $G_M(H) = 2G(H_2) = 3,0$ et $G_R(H) = 0,65$.

Ainsi la formation d'H_2O_2 dans l'eau pure correspondrait à :

$$G_{H_2O_2} = 0,9 = \frac{1}{2}[G_M(OH) - G_R(OH)]$$

tandis que : $G_{O_2} = \frac{1}{2} G_R\ (OH)$.

Dans le cas des sels cériques l'attaque de H_2O_2 par OH n'a probablement pas lieu, parce que la réaction $H_2O_2 + Ce^{IV}$ est très rapide de sorte que l'ensemble des radicaux OH suffisamment concentrés conduit à H_2O_2 qui réduit les ions cériques.

La situation n'est pas la même pour les ions cobaltiques par exemple qui sont réduits lentement par H_2O_2. Nous n'avons malheureusement que des

résultats non confirmés pour ce système, mais il semble bien que le rendement soit inférieur à G = 2 et que le rendement en oxygène soit supérieur à $\frac{1}{2} G_{reduction}$. De telles valeurs s'expliqueraient comme celles obtenues sur les solutions diluées de $FeSO_4$ par une importance non négligeable de la réaction $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$, à l'échelle de chaque trajectoire.

VII. — Conclusion.

L'étude de tous les systèmes dont le potentiel d'oxydo-réduction est supérieur à environ 1,0 volt, semble nous conduire à envisager un mécanisme commun selon lequel les effets observés seraient entièrement produits dans les régions où les ions sont initialement concentrés.

Les radicaux OH formés à partir des grappes d'ions positifs se combinent en H_2O_2 qui réduit ensuite les valences supérieures des corps dissous. On ignore toujours comment les électrons lents se neutralisent, mais on peut penser qu'ils diffusent plus rapidement que les radicaux OH, soit à l'état d'électrons solvatés soit sous forme d'atomes H, et que leur dilution plus rapide leur permet de réagir partiellement avec les corps dissous faciles à réduire. Les proportions de cette dissymétrie peuvent évidemment varier selon la réactivité des composés réductibles et de leurs produits.

Au contraire les radicaux OH et les atomes d'hydrogène (ou les électrons) produits de façon clairsemée, et répartis uniformément, n'ont finalement aucun effet, sauf dans des cas spéciaux pour lesquels la réoxydation par OH est empêchée.

Il serait intéressant d'étudier dans cette même perspective quelques autres systèmes d'oxydo-réduction à potentiel élevé, par exemple, Iodate, plutonium VI et IV et américium dont on sait déjà que les rayonnements provoquent la réduction.

Lorsque le potentiel d'oxydo-réduction du système devient inférieur à 1 v, H_2O_2 n'est plus un réducteur énergique et peut oxyder la valence inférieure du composé. D'autre part, les radicaux HO_2, issus de la réaction $H_2O_2 + OH$, ne sont plus seulement des réducteurs de la valence supérieure, mais peuvent oxyder la valence inférieure selon la réaction :



$$HO_2 + H^+ + M^{n+} \rightarrow H_2O_2 + M^{(n+1)+}.$$

En général, on n'observe donc plus de phénomènes de réduction, sauf dans quelques cas spéciaux comme celui des solutions d'iode ou de nitrate pour lesquels on obtient d'ailleurs un « équilibre radiochimique » dans lequel les deux valences coexistent en proportions constances. Ces systèmes méritent une étude approfondie toute particulière.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Debierne. — *Ann. Physique*, 1914, **2**, 115, 126.
(2) A. O. Allen. — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 86; *Radiation Research*, 1954, **1** (1), 85.
(3) Clark et Coe. — *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 97.
(4) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 369.
E. R. Johnson et A. O. Allen. — *J.A.C.S.*, 1952, **74**, 4147.
(5) N. F. Barr. — *Radiation Research Society*, mai 1957.
(6) T. J. Sworski. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 375.
(7) G. E. Challenger et B. J. Masters. — *J.A.C.S.*, 1955, 77.1063.
(8) H. Fricke et Washburn. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 1033.
(9) M. Lefort et M. Lederer. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2458.
(10) G. E. Chalenger et B. J. Masters. — *J.A.C.S.*, 1956, **78**, 3012.
(11) T. J. Sworski. — *J.A.C.S.*, 1955, **77**, 4689.
(12) J. H. Baxendale. — Communication personnelle.
(13) J. Pucheault et C. Ferradini. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 659.
(14) Simonoff. — Travail en cours.
(15) M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 351.
(16) M. Lefort. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, à paraitre.
(17) M. Haïssinsky et M. C. Anta. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**,33.

N° 82. — PHOTO-RESTAURATION EN BIOLOGIE

par JULES DUCHESNE et JULIEN GARSOU,

[*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.*]

Cointe-Sclessin, Belgique.

(*Manuscrit reçu le* 22.6.57.)

SOMMAIRE

Les auteurs proposent un nouveau mécanisme pour interpréter les phénomènes de photo-restauration de lésions cellulaires produites par le rayonnement ultraviolet. Leur théorie s'inspire de l'idée générale de conversion interne introduite par G. STEIN dans le même but et elle est basée sur une analogie avec l'effet de photo-chromisme. Elle permet de rendre compte de tout un ensemble de faits caractéristiques et, en particulier, elle peut expliquer le faible rendement de la photo-restauration dans le cas des rayons X.

Il est bien connu que des inhibitions biologiques induites par les rayonnements ultraviolets peuvent être interrompues, avec réapparition des mécanismes normaux, sous l'effet d'une radiation le plus souvent de longueur d'onde supérieure, généralement visible ([1]). Récemment, STEIN ([2]) a proposé une interprétation très générale de ce genre d'effet en faisant appel aux notions élémentaires de défauts de réseau et de conversion moléculaire interne. La note actuelle représente une tentative de justifier et d'amplifier le point de vue de STEIN.

Selon un premier mécanisme, un électron excité dans une molécule vitale par un rayonnement actif de courte longueur d'onde serait capté, comme dans le cas des cristaux ioniques, dans des lacunes de structure. La situation initiale pourrait alors être rétablie par absorption de quanta moins énergétiques que les premiers, c'est-à-dire par une radiation de longueur d'onde plus grande. Contrairement à l'opinion habituelle, il n'y aurait pas ici création de substances nouvelles, mais seulement ionisation moléculaire avec encagement de l'électron libéré dans des défauts de structure. Dans cette perspective, le phénomène d'inhibition et de photo-restauration biologique pourrait, semble-t-il, s'expliquer comme suit : les électrons libérés par le rayonnement ultraviolet, conduits par les bandes de conduction à travers les structures biologiques, seraient finalement captés dans des défauts de celles-ci et s'y maintiendraient en l'absence de perturbation extérieure adéquate en entraînant l'inhibition; ces mêmes électrons soumis à l'action d'un rayonnement visible, par exemple, pourraient alors être excités et repris par les molécules primitives ou par des systèmes qui ne donneraient précisément pas lieu à des phénomènes d'inhibition. La formation d'électrons encagés (centres de types F) a été observée en rayonnement X non seulement dans le cas de cristaux ioniques ([3]), mais aussi dans des systèmes aussi compliqués que les polymères ([4]), en sorte qu'il ne paraît pas trop astucieux de supposer que des phénomènes similaires pourraient en principe aussi se produire dans les systèmes cellulaires, même en rayonnement ultraviolet. Il y a cependant un élément contingent d'une grande importance qui différencie les phénomènes observés sur les halogénures alcalins ou sur les polymères de ceux qui caractérisent les cellules. C'est que l'oxygène est en contact avec les structures cellulaires internes et il pourrait, par conséquent, capter les électrons encagés, par formation d'ions, comme par exemple O^-_2, et faire disparaître les éléments mêmes de la photo-restauration selon la nouvelle conception. La méthode de résonance électronique paramagnétique a été appliquée à la détection des radicaux libres et des électrons encagés produits lors de l'irradiation de diverses substances (polythène, plexiglass, amino-acides, etc.) par le rayonnement γ. Elle n'a pas permis jusqu'ici, cependant, de distinguer la contribution à l'intensité de la raie de résonance due d'une part aux radicaux libres et, d'autre part, aux électrons encagés. Mais quoiqu'il en soit à cet égard, on observe effectivement des changements d'intensité si l'on irradie la matière en milieu oxygéné ou non ([5]). Cela semble traduire le fait qu'au moins une partie des électrons encagés est

abolie par la présence de l'oxygène. Or, il est bien connu qu'il n'y a pas d'effet oxygène dans les phénomènes de photo-réactivation (1). Ce fait ne pourrait donc se comprendre dans l'image actuelle que si les barrières de potentiel qui maintiennent l'électron encagé avaient une hauteur suffisante pour prévenir toute réaction avec l'oxygène. Sans doute cette condition peut parfaitement être partiellement réalisée, mais il est difficile d'admettre que toutes les lacunes y satisfont, ce qui serait nécessaire pour rendre compte qu'aucun effet oxygène n'ait été observé.

C'est pourquoi, nous devons maintenant examiner un second mécanisme de modalité un peu différente également envisagé par STEIN (2). Il s'agirait, selon cet auteur, de la formation, sous l'incidence d'un rayonnement de courte longueur d'onde, d'une molécule métastable de nature encore indéterminée obtenue par conversion interne. Ce rayonnement peut parfaitement correspondre au domaine ultraviolet. La lumière visible provoquerait la réapparition du système initial. Essayons de creuser cette idée, qui a l'avantage supplémentaire d'impliquer essentiellement une seule forme moléculaire dans le processus et non pas un grand nombre comme dans le premier mécanisme. Supposons donc que le support de la photo-réactivation soit essentiellement formé par les chromosomes, c'est-à-dire que les molécules impliquées soient celles d'acide déxosyribonucléique. Si nous nous arrêtons à ce type de molécules, c'est parce que leurs propriétés physicochimiques paraissent fournir certaines des conditions favorisant la formation de particules métastables de longues durées de vie et, éventuellement, de défauts de structure. En effet, l'architecture des acides désoxyribonucléiques est d'une grande régularité (6) et le coefficient d'expansion thermique est particulièrement faible (7) (de l'ordre de grandeur de celui qui caractérise le quartz). On conçoit dès lors qu'un électron excité dans la molécule par l'ultraviolet, disons au niveau d'un atome de carbone, puisse se déplacer dans celle-ci pour aller se localiser sur un atome non saturé plus ou moins éloigné provenant d'une liaison rompue. L'oxygène et l'azote étant les plus électronégatifs, il semble que ce soit surtout eux qui doivent être impliqués dans les processus. La durée de vie de la molécule hétéropolaire ainsi formée sera d'autant plus longue que le coefficient d'expansion thermique sera plus faible et dépendra aussi de la nature du milieu dans lequel est plongé le système en cause, c'est-à-dire des interactions avec l'entourage (*).

(*) Un mécanisme analogue pourrait expliquer l'origine des mutations. Les gènes métastables produits par les radiations, résultant de l'addition d'électron ou de la formation de molécules hétéropolaires par conversion interne, devraient être caractérisés par une durée de vie suffisamment longue.

Si cette hypothèse de l'intervention du milieu ambiant est correcte, il est évident qu'on ne peut s'attendre à ce que la photo-réactivation qui s'opère *in vivo* se retrouve aisément *in vitro* en raison du changement profond dans le caractère des interactions moléculaires. En tout état de cause, la lumière visible provoquerait la réversibilité des phénomènes, c'est-à-dire le retour de la molécule métastable vers la molécule initiale. L'absence d'effet oxygène s'expliquerait par la stabilisation dans le milieu ambiant de la molécule métastable. Ce milieu jouerait donc un rôle sélectif essentiel; son influence serait renforcée par le fait que l'électroaffinité des atomes d'oxygène ou d'azote non saturés est grande par rapport à celle qui caractérise la molécule concurrente d'oxygène.

Le modèle que nous proposons présente de frappantes analogies avec le comportement de systèmes plus simples au sujet desquels il est peut-être intéressant de donner quelques détails. Il est bien connu (8) que la coloration produite par l'action de la lumière ultraviolette sur certains composés (par exemple spiropyranes) en solution, à basse température, peut être blanchie, à la même température, par une irradiation dans le visible. Il s'agit du phénomène de photochromisme. On a admis (8) que les formes moléculaires colorées qui sont formées ne sont pas le produit de scission d'une molécule initiale, mais ne sont que des modifications électroniques ou géométriques de celle-ci. Il se formerait une molécule hétéropolaire métastable et l'électron excité serait capté par l'un des atomes d'oxygène. La lumière visible engendre la réversibilité du phénomène, qui dépend de la nature du solvant et est accéléré par la température comme dans le cas de la photorestauration biologique. Il est donc probable que ce phénomène et le photochromisme sont deux manifestations d'une même réalité physicochimique dont l'étude doit être poursuivie parallèlement en vue d'approfondir les mécanismes en cause.

Il est à noter que les cas de photo-restauration de lésions produites par les rayons X doivent être rares (9). Toutefois, WATSON semble avoir observé de très faibles effets (10). Comme le second mécanisme que nous proposons ici dépend beaucoup plus d'excitations électroniques que d'ionisations, il est clair que le rayonnement ultraviolet doit avoir un rendement beaucoup plus élevé que le rayonnement X qui agit largement par ionisations, selon le premier mécanisme. Le résultat obtenu par WATSON serait donc en parfait accord avec le nouveau point de vue théorique.

L'un de nous (J. D.) est heureux d'exprimer sa gratitude au Docteur John JAGGER pour une correspondance stimulante et fructueuse. Ses remerciements vont également au Docteur R. LATARJET pour ses précieux encouragements.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Dulbecco. — *Photo-reaction in Radiation Biology*, Vol. II, éd. par A. Hollaender, Mc Graw Hill, New-York, 1955;

J. Jagger. — travail d'ensemble sur la question (sous presse).

(2) G. Stein. — *J. Chimie Physique*, 1954, **51**, 133.

(3) P. W. M. Jacobs et F. Tompkins. — *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, Londres, 1955.

(4) E. E. Schneider, M. J. Day et G. Stein. — *Nature*, 1951, **168**, 644.

(5) J. Uebersfeld. — *Annales de Physique*, mars 1956, p, 395.

(6) J. D. Watson et F. H. Crick. — *Nature*, 1953, **171**, 737.

(7) J. Duchesne et A. Monfils. — *Comptes rendus*, Paris, 1955, **241**, 749.

(8) Y. Hirshberg. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2304.

(9) Z. Bacq et P. Alexander. — *Principes de Radiobiologie*, Paris, Masson, 1955.

(10) J. D. Watson. — *Journ. of Bacteriology*, 1950, **60**, 697.

N° 83. — OBSERVATIONS SUR LA CONDUCTIVITÉ DES SELS FONDUS

par Pierre CAMESCASSE.

[*Ingénieur E.P.C.I.*]

(*Manuscrit reçu le* 14.3.57.)

SOMMAIRE

L'auteur examine les résultats obtenus dans l'étude de la conductivité des sels fondus. Il met en évidence une proportionnalité entre la conductivité et l'inverse d'une force d'attraction newtonienne entre anion et cation constituants du sel. Les écarts à cette relation sont observés dans le cas des sels peu ou pas conducteurs en raison d'une difficulté d'association et dans le cas des sels bons conducteurs pour lesquels il y a une grande différence de masse entre l'anion et le cation.

I. — Introduction.

En étudiant la conductivité des chlorures alcalins et alcalino-terreux, nous avons observé un rapport assez constant entre la résistivité et le terme :

$$\frac{P_c \times P_a}{d^2}$$

représentant l'attraction newtonienne entre anion et cation. (P_c et P_a étant les poids de ceux-ci, et d étant la somme des rayons atomiques.)

Cette proportionnalité paraît pouvoir être étendue aux autres halogénures, et à de nombreux sels fondus. Dans les cas où la conductivité est très inférieure à ce que donne la relation : $c = k \frac{d^2}{P_c P_a}$, nous avons constaté, sans faire d'hypothèse sur la dissociation, une correspondance avec deux critères indépendants :

1) l'enveloppement du cation par le ou les anions, selon la notion suggérée par Van Arkel et de Boer.

2) la valeur de l'expansion à la liquéfaction, caractérisée par le rapport des distances ioniques à l'état liquide aux distances ioniques de Goldschmidt.

Nous avons essayé la méthode de calcul dans le casdes sels formés par des ions complexes, tels que carbonates, nitrates, sulfates, molybdates, tungstates, silicates, aluminates et fluo-aluminates.

II. — Observations élémentaires sur la conductivité des chlorures alcalins et alcalino-terreux.

Nous avons utilisé, en général, pour la densité et la conductibilité électrique des données de Smithell (*Metal Reference book*, 2e éd., 1955) mais elles ne concordent pas toujours avec les chiffres d'autres auteurs.

Les graphiques n° 1 et 1 *bis* montrent l'allure générale de la conductivité à 700° en fonction du

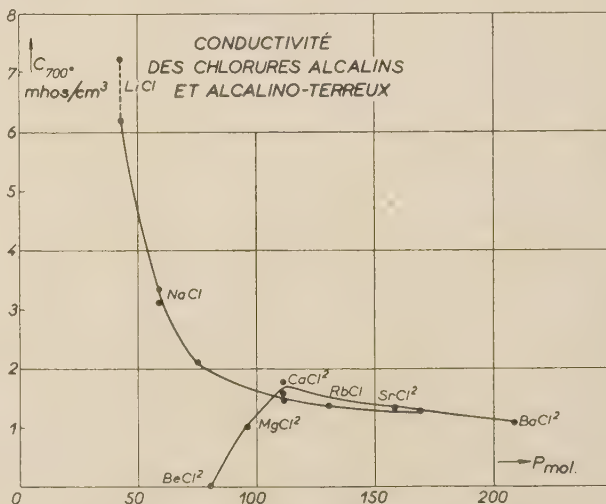


Fig. 1.

poids moléculaire des chlorures et du n° atomique des cations.

Mais nous avons vu que l'on obtient curieusement la conductivité des 5 chlorues alcalins en divisant le poids moléculaire du chlorure par le poids atomique du métal. Cette remarque nous a conduit à remplacer successivement, au dividende, le poids moléculaire par le volume moléculaire, puis par $V^{2/3}$, c'est-à-dire $d2$ (d étant la distance V3) tandis

qu'au diviseur on pouvait prendre Pc × Pa (Pa=35,5 étant dans ce cas commun aux 5 chlorures) d'où finalement :

$$c = k \frac{\left(\frac{P}{D}\right)^{2/3}}{P_c P_a} \qquad \text{ou} \qquad k = \frac{d^2}{P_c P_a}$$

Pour les alcalino-terreux, on n'a pas eu à faire intervenir le 2e chlore, ce qui a confirmé qu'il pouvait s'agir d'une relation entre l'attraction newtonienne anion-cation et la résistance au passage du courant.

En remplaçant Cl par F, Br ou I, on a obtenu une correspondance satisfaisante comme le montre le graphique n° 4 qui complète le graphique n° 2 des chlorures alcalins et alcalino-terreux.

Dans les tableaux de calcul qui suivent, nous avons pris les densités d'après SMITHELL avec $D = a - 10^{-3}bt$ et obtenu la distance ionique avec $d = 3\sqrt{V} = 3\sqrt{\frac{qmol}{D}}$. La valeur $d_a = \sqrt{\frac{P}{a}}$ correspondant donc (à peu près), à la distance ionique à l'état liquide pour 0° c, et peut être comparée avec celle que l'on obtient pour les cristaux en utilisant les rayons ioniques de GOLDSCHMIDT : $d_G = r_a + r_c$.

Les chiffres de GOLDSCHMIDT étant en angstroems par mol vraie pouvant être ramenés en cm par mol/g avec : $d'_G = 0{,}8446\ d_G$.

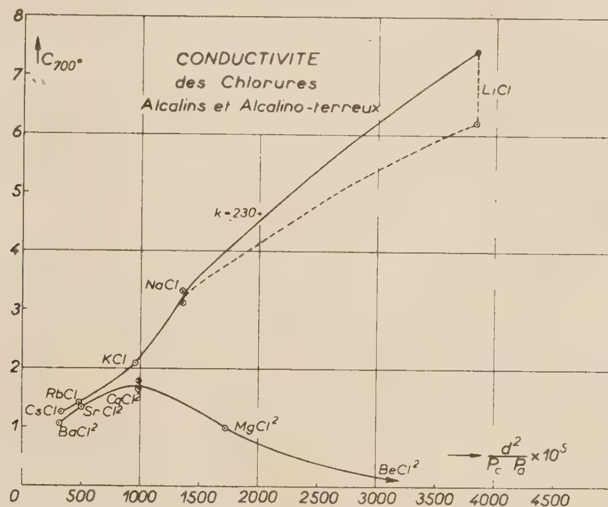


Fig. 2.

TABLEAU I. — *Calcul.*

	D = a — 10⁻³ bt			P	Dist. ioniq.				$L = \frac{d_a}{d'_G}$	P_cP_a	$\frac{d^2_{700}}{P_cP_a}$	C_{700} (observée)
	a	b	D_{700}	mol	d_G	d'_G	d_a	d_{700}	d		P P	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiCl	1,762	0,432	1,460	42,4	2,59	2,19	2,89	3,07	1,320	245,6	0,03837	6,20/7,42
NaCl	1,961	0,52	1,597	58,5	2,79	2,36	3,10	3,32	1,314	816,5	0,01350	3,10/3,33
KCl	1,956	0,565	1,560	74,6	3,14	2,65	3,37	3,63	1,272	1 388	0,00949	2,08
RbCl	2,873	0,87	2,264	121,0	3,30	2,79	3,48	3,77	1,248	3 035	0,00468	1,38
CsCl	3,489	1,08	2,733	168,4	3,46	2,92	3,71	3,95	1,271	4 716	0,00331	1,23
$BeCl^2$	1,976	1,1	1,146	80,0	2,15	1,82	3,43	4,12	1,885	320,2	0,05301	0,03
$MgCl^2$	1,88	0,29	1,675	95,3	2,59	2,19	3,70	3,85	1,690	862,6	0,01719	1,0
$CaCl^2$	2,412	0,45	2,097	111,1	2,87	2,42	3,58	3,76	1,484	1 424	0,00993	1,62/1,78
$SrCl^2$	3,095	0,45	2,780	158,6	3,08	2,60	3,72	3,85	1,341	3 110	0,00477	1,32
$BaCl^2$	3,710	0,60	3,290	208,4	3,24	2,74	3,83	3,99	1,398	4 878	0,00306	1,06
$ZnCl^2$	2,743	0,742	2,348	136,4	2,64	2,23	3,68	3,91	1,650	2 322	0,00658	0,40
$CdCl^2$	3,870	0,84	3,282	183,4	2,84	2,40	3,62	3,82	1,509	3 990	0,00366	0,22

(1) Les valeurs de $\frac{d^2_{700}}{P_aP_c}$ et de c sont reportées sur le graphique n° 2.

(2) Les valeurs du rapport $L = \frac{d_a}{d^1_G}$ sont utilisées dans le graphique n° 3.

On remarquera la progression constante de L, de Li à Ca, et le départ en flèche vers Mg et Be.

TABLEAU II. — *Calcul, Fluorures* à 1 000° C, *Bromures, Iodures à* 700° C.

	$D = a - 10^{-3}\,bt$				dist. ioniques				$L = d_a/d'_G$	P_cP_a	$\frac{d^2_{1000}}{P_cP_a}$	C_{1000} (observée)
	a	b	D_{1000}	P_{mol}	d_G	d'_G	d_A	d_{1000}				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiF	2,201	0,474	1,727	25,9	2,11	1,78	2,28	2,57	1,281	131,5	0,04639	27,7
NaF	2,577	0,620	1,957	42,0	2,31	1,95	2,54	2,78	1,303	437,0	0,01800	5,5
KF	2,477	0,666	1,811	58,1	2,66	2,25	2,86	3,18	1,271	742,8	0,01361	3,8
RbF	3,707	1,011	2,696	104,5	2,82	2,38	3,04	3,39	1,277	1 624	0,00707	(2,3)
CsF	4,475	1,234	3,241	151,9	2,98	2,52	3,24	3,60	1,286	2 525	0,00514	(1,9)
BeF^2	—	—	—	47,0	1,67	1,41	—	—	—	171,4	—	—
MgF^2	—	—	—	62,3	2,11	1,78	—	—		461,7	0,01344	(3,7)
CaF^2	—	—	—	78,1	2,39	2,02	—	—	(1,28)	761,9	0,01052	(3,1)
SrF^2	—	—	—	125,6	2,60	2,20	—	—		1 664	0,00571	(2,0)
BaF^2	—	—	—	175,4	2,76	2,33	—	—		2 611	0,00407	(1,8)
Na^3AlF^6	3,036	0,94	2,096	210,0	3,45	2,91	4,06	4,65	1,395	3 243	0,00667	2,23/2,80
			D_{700}					d_{700}			$d^2_{700}P_aP_c$	
			—					—			—	
LiBr	2,93	0,70	2,440	87,8	2,74	2,31	3,11	3,30	1,346	552,9	0,01970	5,45
BaNr	2,927	0,795	2,370	102,9	2,95	2,48	3,23	3,51	1,323	1 838	0,00670	2,82
KBr	2,708	0,80	2,148	119,0	3,29	2,78	3,53	3,81	1,270	3 124	0,00465	1,48
NaI	3,441	1,51	2,598	149,9	3,18	2,69	3,52	3,82	1,309	2 919	0,00500	2,56
KI	3,159	1,04	2,431	166,0	3,53	2,98	3,74	4,09	1,355	4 962	0,00337	1,34

Les valeurs de « c » entre parenthèses, ont été extrapolées sur la graphique n° 5.

Remarque sur l'influence de la température.
(Fluorures et chlorures).

Les trois fluorures mesurés donnent à 1 000° un coefficient k très supérieur à celui des chlorures : LiF : 597 NaF : 3,27 KF : 279. Mais les chlorures donnent également à 1 000° un coefficient k supérieur à 230 (valeur moyenne pour 700°).

On trouve à 1 000°

	C_{1000}	$\frac{d^2_{10000}}{P_aP_c}$	k
—	—	—	—
LiCl	10,12	0,04091	248
NaCl	4,16	0,01449	287
KCl	2,85	0,01024	279
RbCl	1,97	0,00504	391
CSl	1,79	0,00360	497

La variation de densité avec la température est donc insuffisante à traduire, par l'intermédiaire de $d^2 = \frac{(P)}{(D_t)}^{2/3}$ et de la valeur correspondante de $\frac{d^2}{P_cP_a}$ la variation de conductivité.

Il vient donc à l'esprit que la dissociation, ou un facteur ayant le même effet, a augmenté avec la température. Il en résulterait que ces sels, réputés totalement dissociés, ne l'étaient pas totalement à 700°, et ne le sont pas encore à 1 000°.

Remarque à propos du graphique n° 3.

Nous avons signalé l'augmentation continue, dans le sens Cs → Li puis Ba → Be du coefficient d'expansion $L = \frac{da}{d_G}$. Cette augmentation prend une allure vertigineuse à partir de : ... $CaCl_2$, c'est-à-dire juste au moment où les conductivités mesurées s'effondrent.

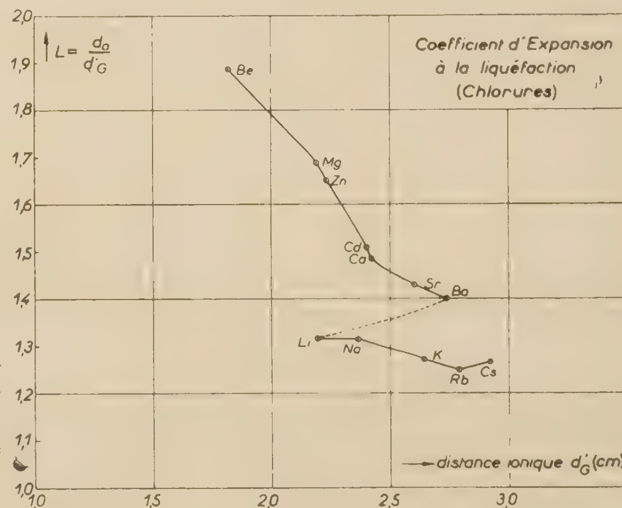


Fig. 3.

($CaCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ et $BeCl_2$), ce qui fait penser qu'il s'agit là d'un phénomène lié à la dissociation.

La première idée est que les grosses molécules (non dissociées) ont une densité apparente plus faible que les ions qu'elles engendrent par dissociation. Mais quand il s'agit de sphères d'un diamètre de

l'ordre de 10^{-8} cm la variation de densité est imperceptible. Il pourrait s'agir plutôt d'une question de forme, les ions étant sphériques et les molécules formées de sphères accolées. Mais le calcul nous abandonne pour traduire la variation de L en fonction de la dissociation.

Nous reviendrons sur cette question un peu plus loin.

Le graphique n° 4 rassemble les données concernant les halogénures alcalins. Pour ramener la cor-

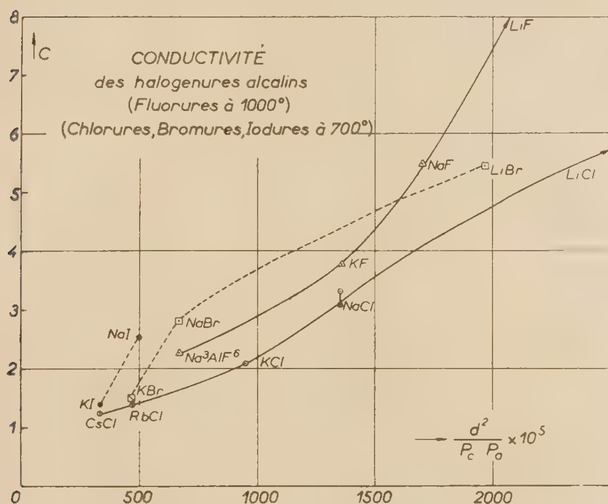


Fig. 4.

respondance des fluorures à 700°, nous avons calculé pour KF :

$$k_{1000} = 279 \qquad k_{700} = 260.$$

C'est cette dernière valeur qui sera utilisée plus loin pour comparer les résultats obtenus sur les diverses familles de sels.

III. — Électrolytes à ions complexes.

Nous avons déjà introduit discrètement la cryolithe sous la forme $Na^3 - AlF^6$ dans le tableau des fluorures. Nous examinerons ici les carbonates, sulfates, nitrates, molybdates et tungstates alcalins pour lesquels nous connaissons les densités à l'état fondu.

Les distances ioniques sont obtenues avec :

$$d_a = \sqrt[3]{\frac{P_{mol}}{a}} \quad \text{et} \quad d_{700} = \sqrt[3]{\frac{P_{mol}}{D_{700}}}$$

Par ailleurs, nous avons utilisé les rayons ioniques de GOLDSCHMIDT de la façon suivante :

a)	carbonates	$d_G = r_{cation} + 2r_C + r_O$
b)	sulfates	$d_G = r_{cation} + 2r_S + r_O$
c)	molybdate	$d_G = r_{cation} + 2r_{MO} + r_O$
d)	nitrate	$d_G = r_{cation} + 2r_N + r_O$

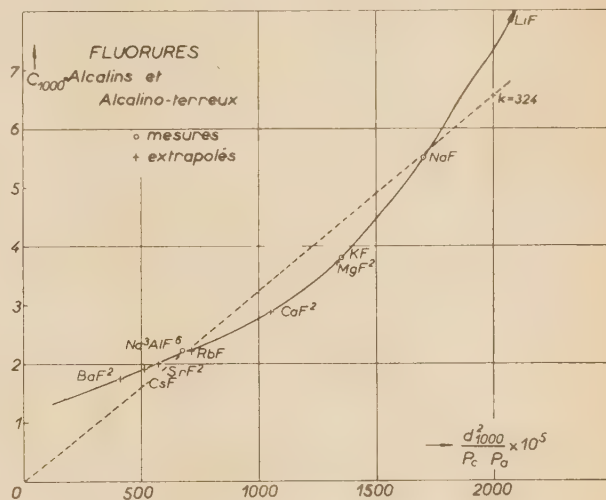


Fig. 5.

Si l'on plaçait l'oxygène entre le cation et le carbone (pour les carbonates) on aboutirait à une valeur de d_G supérieure à d_a.

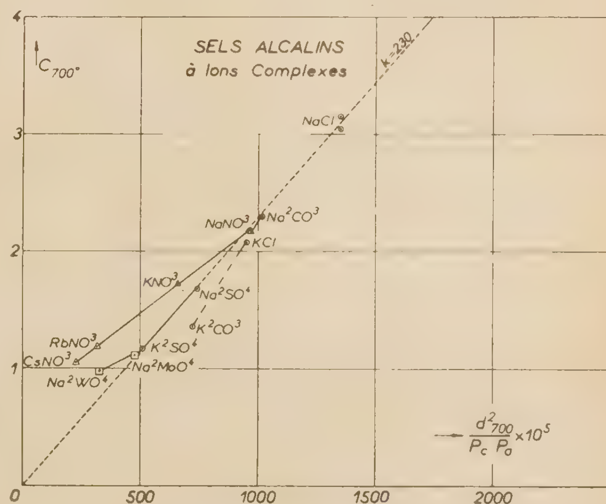


Fig. 6.

Nous ne comptons qu'un rayon d'oxygène comme nous n'avons compté qu'un chlore pour évaluer d_G.

On obtient ainsi le tableau suivant pour les sels oxygénés :

TABLEAU III *Sels alcalins oxygénés.*

	$D = a - 10^{-3}\,bt$				Dist. ioniques				$L = \frac{d_a}{d^1_G}$	P_cP_a	$\frac{P_cP_a}{d^2_{700}}$	C_{700} (observée)
	a	b	D_{700}	P_{mol}	d_G	d'_G	d_a	d_{700}	d_{700}			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Li^2Co^3	2,071	0,34	1,833	93,8	2,50	2,11	3,29	3,43	1,555	415,2	0,02833	
Na^2CO^3	2,305	0,40	2,025	106,0	2,70 %	2,28	3,58	3,74	1,570	1 380	0,01014	2,30
K^2CO^3	2,314	0,46	1,996	138,2	3,05	2,58	3,91	4,11	1,517	2 346	0,00720	1,35
Li^2SO^4	2,345	0,402	2,065	109,8	2,78	2,35	3,60	3,77	1,532	664,3	0,02139	
Na^2SO^4	2,495	0,48	2,159	142,0	2,98	2,52	3,85	4,04	2 208	2 208	0,00739	1,69
K^2SO^4	2,472	0,545	2,091	172,2	3,33	2,81	4,12	4,35	1,466	3 754	0,00504	1,14
Rb^2SO^9	3,250	0,665	2,795	267,0	3,49	2,95	4,34	4,57	1,471	8 208	0,00254	
Cs^2SO^4	3,867	0,8	3,307	361,8	3,65	3,08	4,54	4,78	1,574	12 758	0,00179	—
Na^2MoO^4 ...	3,235	0,629	2,795	206,0	3,60	3,04	3,99	4,18	1,313	3 680	0,00477	1,12
Na^2NO^4	4,827	1,554	3,756	293,9	3,60	3,04	3,93	4,28	1,293	5 702	0,00322	0,98
$LiNO^3$	1,924	0,548	1,540	68,9	2,40	2,03	3,30	3,85	1,626	429	0,02984	3,18
$NaNO^3$......	2,116	0,67	1,647	85,0	2,60	2,20	3,42	3,73	1,555	1 426	0,00976	2,05
KNO^3	2,123	0,755	1,595	101,	2,49	2,49	3,63	3,99	1,458	2 424	0,00657	1,71
$RbNO^3$	2,782	0,97	2,103	147,5	3,11	2,63	3,76	4,12	1,430	5 301	0,00320	1,18
$CsNO^3$	3,270	1,114	2,490	194,9	3,27	2,76	3,91	4,28	1,417	8 240	8 240	1,05
$NaPO^3$	2,545	0,44	2,237	102,0	3,00	2,53	3,42	3,57	1,352	1 817	0,00701	0,55

La courbe de « c » en fonction de $\frac{d^2_{700}}{P_cP_a}$ est traduite sur le graphique n° 6.

TABLEAU IV. — *Tri et tétra-chlorures.*

	$D = A - B.10^{-3}\,t$			P		dist.	ioniques		$L = ad$	P_cP_a	$\frac{P_cP_a}{d^2_{700}}$	C_{700}
	a	b	D_{700}	*mol*	d_G	d'_G	d_a	d_{700}				(obs.)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BCl^3	1,349	—	—	117,3	1,02	1,70	4,43	—	2,606	384,1	—	—
$AlCl^3$	1,805	0,678	1,330	133,5	2,38	2,01	4,20	4,65	2,090	958,5	0,02256	6,15 10^{-6}
$ScCl^3$	(2,13)	—	1,78	133,5	2,64	2,23	4,15	4,40	1,861	1 601	0,01209	0,1 (?)
YCl^3........	2,87	0,5	2,520	195,3	2,87	2,42	4,08	4,27	1,686	3 156	0,00578	0,38
$LaCl^3$	3,585	0,5	3,235	245,4	3,03	2,56	4,09	4,24	1,598	4 921	0,00365	0,67/0,83
$CeCl^3$	—	—	—	245,6	2,99	2,53	(4,04)	(4,18)	(1,600)	4 974	0,0035	—
$PrCl^3$	—	—	—	246,4	2,97	2,51	(4,01)	(4,15)	(1,600)	5 002	0,00344	0,43
$NdCl^3$	—	—	—	249,8	2.96	2,50	(4,00)	(4,14)	(1,600)	5 123	0,00335	0,44
CCl^4	1,629	—	—	154	1,96	1,66	4,55	—	2,741	426,0	—	—
$TiCl^4$	1,528	2,08	—	170,1	2,20	1,86	4,82	—	2,591	—	—	—
$TiCl^4$	1,761	1,72	(0,657)	189,9	2,45	2,07	4,16	—	2,300	1 700,0	—	—
$ZrCl^4$	—	—	—	233,20	2,68	2,26	(4,62)	—	(2,044)	3 238	—	—
$HfCl^4$	—	—	—	320,6	2,75	2,32	(4,48)	—	(1,931)	6 340	—	—
$ThCl^4$	(4,59)	—	3,370	373,1	2,91	2,46	4,33	4,80	1,760	8 240	0,00280	0,41

Il est possible qu'avec 3 et surtout 4 chlores, la valeur de d_G doive tenir compte d'une légère augmentation de diamètre. Il en résulterait un abaissement correspondant de L.

Nous avons laissé les chiffres tels quels, l'observation des graphiques récapitulatifs permettant de rectifier l'erreur éventuelle pour chaque famille des sels.

Voir graphique n° 7 pour ce tableau IV.

TABLEAU V. — *Calcul de l'enveloppement du cation.*

$$E = \frac{n\pi r^2_a}{4\pi(r_a + r_c)^2} = \frac{nr^2_a}{4d^2_G}$$

Chlorures	E		E		E		E
—	—	—	—	—	—	—	—
LiCl	0,1221	$BeCl^2$	0,3544	BCl^3	0,6082	CCl^4	0,8528
NaCl	0,1052	$MgCl^2$	0,2442	$AlCl_3$	0,4338	$SiCl^4$	0,6769
KCl	0,0831	$CaCl^2$	0,1989	$SeCl_3$	0,3525	$TiCl^4$	0,5458
RbCl	0,0752	$SrCl^2$	0,1727	YCl_3	0,2983	$ZrCl^4$	0,4561
CsCl	00,680	$BaCl^2$	0,1560	$LaCl_3$	0,2676	$HfCl^4$	0,4332
				$CeCl_3$	0,275	$ThCl^4$	0,38 6
				$PrCl_3$	0,279		
				$NdCl_3$	0,281		

Fluorures	E		E		E
—	—	—	—	—	—
LiF	0,0993	BeF^2	0,3171	AlF^3	0,3675
NaF	0,0829	MgF^2	0,1978	Na^3AlF^6	0,2230
KF	0,0625	CaF^2	0,1548		
RbF	0,0556	SrF^2	0,1308		
CsF	0,0498	BaF^2	0,1161		

IV. — Chlorures tri- et tétravalents, généralisation.

Avec les chlorures divalents, nous avons vu que Ca, Mg et Be s'écarteraient progressivement de la courbe suivie par les alcalins (graphique 1 et 1 *bis*). Avec les tri et tétrachlorures, le phénomène se généralise. Seuls les chlorures des éléments lourds ($LaCl_3$, $ThCl_4$) paraissent assez « dissociés » pour être quelque peu conducteurs.

Le tableau de calcul doit être complété par une évaluation de la « dissociation ». Nous nous sommes servis pour cette évaluation de la notion d'enveloppement du cation signalée par Van Arkel et de Boer, après avoir établi une corrélation entre l'enveloppement du cation (E), et la valeur du coefficient d'ex-d'expansion à la liquéfaction (L).

Par suite nous avons utilisé également le coefficient d'expansion correspondant à la température considérée, soit :

$$L' = \frac{d_{700}}{d'_G}$$

Dans certains cas, par exemple $BeCl_2$, cette valeur de L′ est très sensiblement plus forte que celle de L. Cela correspond naturellement à une valeur élevée

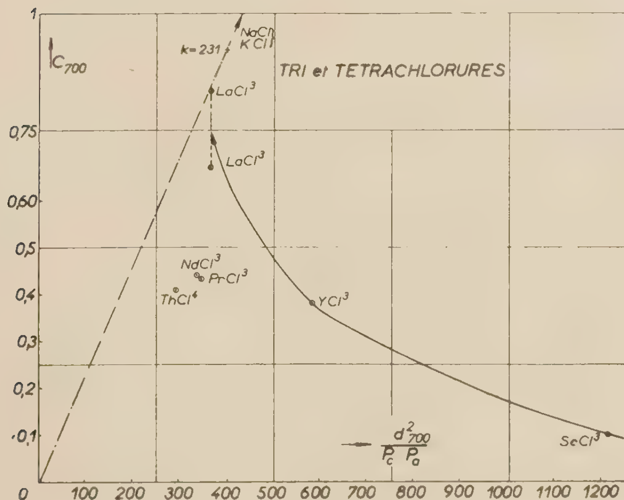


Fig. 7.

de *b* (coefficient de température de D) et cela peut signifier que la dissociation reste très incomplète malgré l'élévation de la température.

L'ion Cs n'a que 6,8 % de son horizon bouché par le chlore, et 4,98 % par le fluor. L'ion C de CCl_4 a 85,28 % de son horizon bouché par les 4 chlores.

Le tableau précédent (V) donne une valeur chiffrée (quoique approximative) de l'enveloppement du cation selon la conception de Van Arkel et de Boer.

Par ailleurs, la valeur de $L = \frac{da}{d'_G}$ donne une idée de l'expansion de la molécule à la liquéfaction, et parait augmenter fortement pour les molécules peu

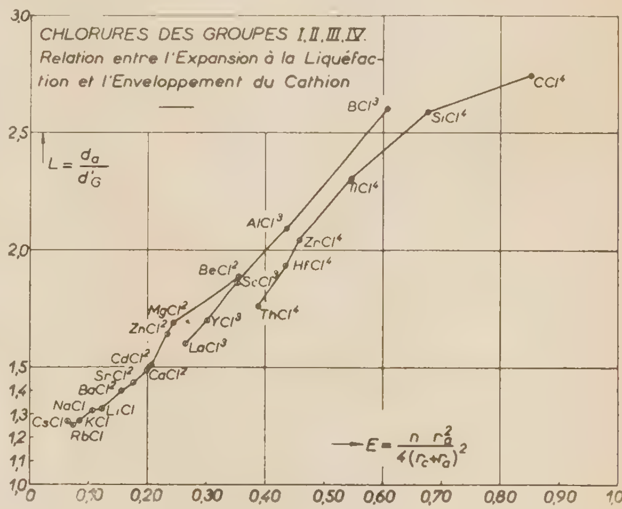


Fig. 8.

conductrices (considérées comme peu dissociées). Certaines sont même si dilatées qu'elles sont voisines de leur point d'ébullition.

Nous avons tracé une courbe de correspondance entre E et L sur le graphique n° 8, pour les chlorures des groupes I, II, III et IV.

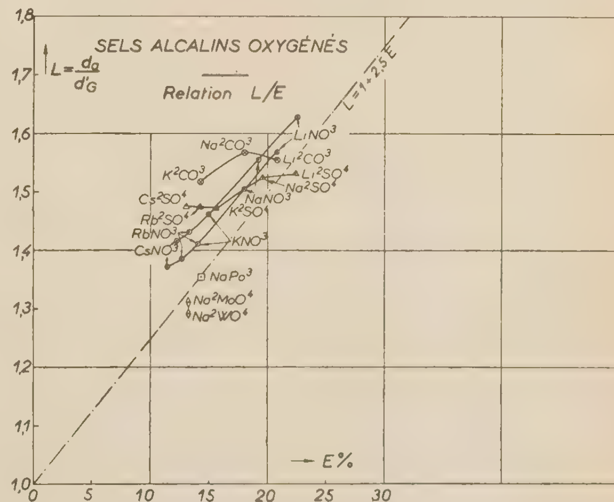


Fig. 9.

Dans le tableau suivant nous avons donné les valeurs comparées de L et E pour les sels alcalins

oxygénés. Nous avons fait un 2e calcul pour les nitrates, prenant $r_N = 0,20$ au lieu de $r_N = 0,15$ (Goldschnidl indique $0,10 < r_N < 0,20$).

Le graphique n° 9 résume la correspondance existant entre L et E pour ces sels.

TABLEAU VI. — *Sels alcalins oxygénés.*

Valeurs de E (Enveloppement par l'oxygène) et de L (Expansion à la liquéfaction).

—	E —	L —		
Li^2Co^3	0,2092	1,555		
Na^2Co^3	0,1794	1,570		
K^2Co^3..........	0,1406	1,516		
Li^2SO^4	0,2254	1,532		
Na^2SO^4	0,1962	1,528		
K^2SO^4	0,1571	1,466		
Rb^2SO^4	0,1431	1,471		
Cs^2SO^4	0,1308	1,474		
Na^2MoO^4	0,1345	1,313	E et L sont plus faibles, car Mo et W éloignent l'écran	
Na^2WO^4	0,1345	1,293		
$LiNO^3$	0,2270	1,626	0,2092	1,564
$NaNO^3$........	0,1934	1,555	0,1794	1,504
KNO^3	0,1503	1,458	1,0406	1,407
$RbNO^3$	0,1344	1,430	0,1261	1,382
$CsNO^3$	0,1223	1,417	0,1151	1,372
$NaPo^3$	0,1453	1,352	V. plus loin (polymère)	

Par comparaison avec les chlorures, seul $LiNO_3$ semble atteindre, pour E comme pour L, la zone où la « dissociation » paraît incomplète. La valeur de k le confirme ($k = 106$).

V. — Discussion sur la dissociation des sels fondus.

Alors que la notion de diss(ciation des électrolytes en solution est bien définie et mesurable, la dissociation des sels fondus est une expression vague et indéfinie. Il s'agit plutôt d'une analogié, et il n'est pas impossible d'envisager, à titre au moins d'hypothèse de travail, une explication du comportement des sels fondus *qui ne soit basé que sur schéma ionique et sur la capacité d'association qui en résulte.*

Le schéma du graphique 14 montre que $AlCl_3$ semble, de par sa conformation, inapte à conduire le courant. En effet un ion Al entouré de ses 3 ions chlore paraît ne pas pouvoir toucher un 4e chlore (étranger) pour échanger une charge électrique.

En repoussant le 3e chlore derrière les 2 premiers, on arrive à obtenir un contact, mais en répétant l'opération la chaîne finit par se rompre et le courant ne passe plus.

Avec $BeCl_2$ (graphique 14), l'ion Be prend facilement contact avec un 3e chlore, mais pas avec un 4e. Une chaîne paraît donc s'établir à « moitié », et en suivant dans l'espace un parcours très indirect.

Il semble qu'il soit possible d'expliquer, d'une façon d'ailleurs assez vague, la plus ou moins bonne conductivité électrique des sels fondus sans faire intervenir la dissociation. Le courant passe plus ou moins facilement quand un cation peut échanger une charge électrique (ou plutôt passer un électron) au contact d'un anion d'une molécule voisine. Mais le tracé est plus ou moins direct et le remplissage plus ou moins complet. Nous avons pensé que KF (avec $r_K = 1,33$ et $r_F = 1,33$) pouvait donner le remplissage optimum, mais personne ne nous a assuré que les coefficients de dilatation, à 700 ou 1 000°, étaient les mêmes pour K et F.

Le cas de $MgCl_2$ est intéressant à examiner sous l'angle de sa faculté d'association.

Le graphique 1 *bis* nous a donné une première idée du rapport entre la conductivité vraie (1,0 à 700°) et la conductivité que lui assigne son n° atomique (2,9). Le rapport est $\frac{1,0}{2,9} = 34,5\ \%$. Le graphique 2 donne en fonction de : $\frac{P_c P_a}{d^2}$, un rapport $\frac{4,16}{1,0} = 24,1\ \%$.

Le schéma du graphique 14 montre qu'il suffirait que l'atome de Mg soit un peu plus petit (0,75 au lieu de 0,78) pour qu'un empilement compact soit possible. Comme le nez de Cléopâtres, ces... centi-d'angströms paraissent jouer un rôle important.

Mais, en attendant qu'une machine électronique nous permette de calculer les itinéraires utilisables dans une représentation spatiale du sel fondu, nous essaierons de voir comment varie le rapport :

$$A = \frac{\text{Conductivité vraie}}{\text{Conductivité théorique}}$$

$\left(\text{celle-ci étant calculée avec } \frac{d^2}{P_a P_c}\right)$, avec d'une part l'enveloppement E du cation et avec d'autre part l'expression à la liquéfaction L.

Mais la conductivité théorique étant définie par :

$$C_t = k \frac{d^2}{P_c P_a}$$

il faut fixer encore une valeur de k.

Pour les chlorures à 700°, NaCl et KCl paraissent donner une bonne concordance avec $k = 230$.

Pour KF à 1 000° on a $k = \frac{3,8}{0,01361} = 279$.

On peut revenir à 700° avec le rapport des densités $D_{700} = 2,011$ et $D_{1000} = 1,811$ qui donne :

$$d_{700} = 3,07 \quad \text{et} \quad d_{1000} = 3,18$$

d'où

$$k_{700} = 279 \times \frac{(3,07)^2}{(4,18)^2} = 260.$$

Nous préférons adopter cette valeur de k plutôt que 230, avec l'argument déjà cité, et d'ailleurs bien vague, que l'on a des chances d'un empilement optimum avec $r_K = r_F = 1{,}33$.

TABLEAU VIII. — *Coefficient d'association.*

—	$\frac{d^2_{700}}{P_cP_a}$	$C_{th} = 260 \frac{d^2_{700}}{P_cP_a}$	C Obs	$A = \frac{C_{obs}}{C_{th}}$	E	$L = \frac{d'_G}{a_a}$	$L^1 = \frac{d_{700}}{d'_G}$
—	—	—	—	—	—	—	—
$BeCl_2$	0,05301	13,78	0,03	0,22 %	0,3544	1,885	2,264
$ScCl_3$	0,01209	3,14	0,1	3,2 %	0,3525	1,861	1,973
$MgCl_2$	0,01714	4,45	1,0	22,5 %	0,2442	1,680	1,758
$ZnCl_2$	0,00658	1,71	0,40	23,4	0,2340	1,686	1,765
YCl_3	0,00578	1,50	0,38	25,4	0,2983	1,650	1,753
$CdCl_2$	0,00466	0,94	0,22	23,2	0,2080	1,509	1,592
$LiNO_3$	0,02984	7,76	3,18	41,0	0,2092	1,564	1,680
$ThCl_4$	0,00280	0,73	0,41	56,2	0,3869	1,760	1,951
$CaCl_2$	0,00993	2,58	1,78	69,0	0,1989	1,489	1,554
LiCl	0,03837	9,98	7,42	74,3	0,1221	1,320	1,402
$LaCl_3$	0,00365	0,95	0,83	87,4	0,2676	1,548	1,650
$NaNO_3$	0,00976	2,54	2,05	80,7	0,1794	1,504	1,610
KCl	0,00949	2,47	2,08	84,2	0,0831	1,272	1,370
NaCl	0,01350	3,51	3,33	94,9	0,1052	1,314	1,407
KF	—	—	—	100 %	0,0625	1,271	1,405
$SrCl_2$	0,00477	1,24	1,36	109,6	0,1727	1,431	1,481
$BaCl_2$	0,00306	0,80	1,06	132,5	0,1560	1,398	1,456
RbCl	0,00456	1,22	1,38	113,1	0,0752	1,248	1,351
CsCl	0,00331	0,86	1,23	143,0	0,0684	1,271	1,353

Le graphique n° 10 correspond à ce tableau.

Le graphique n° 10 fait ressortir la correspondance qui existe entre » A « et L et L'.

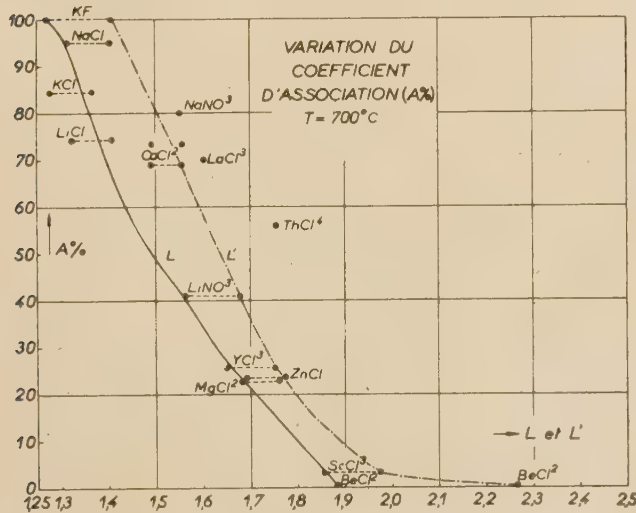


Fig. 10.

On remarque que les éléments lourds (Sr, Rb, Ba, Cs) que nous avons fait figurer au bas du tableau, ont un coefficient A supérieur à l'unité. On pourrait évidemment corriger cette anomalie en augmentant l'exposant de d dans l'expression de la conductivité théorique (3 ou 4 au lieu de 2). Mais cela enlèverait l'aspect « newtonnien » de la relation, qui laisse supposer un rapport entre la résistivité et l'attraction newtonienne entre anion et cation sans tenir compte de leur nombre. D'ailleurs nous ne précisons pas s'il s'agit d'une force entre anion et cation d'une même molécule. Nous gardons d^2 et préférons supposer que la déviation observée pour les éléments lourds est due, comme nous l'avons dit au début, à la non-concentration des masses ioniques au centre de la sphère ionique, le facteur $\frac{d^2}{P_cP_a}$ n'étant valable que pour des masses ponctuelles rassemblées au centre de l'ion.

Dans le graphique n° 13 dont nous parlerons plus loin, nous avons rendu plus explicite la position anormale des éléments lourds dans chaque famille de sels.

VI. — Observations sur quelques complexes.

a) *Cryolithe*. — Nous l'avons citée dans le tableau II, en la formulant $Na_3.AlF_6$.

On a trouvé pour $\frac{d^2_{1000}}{P_cP_a} = 0{,}00677$.

A 1 000° également on a pour

$$\begin{cases} NaF = k = 324 \\ KF \quad k = 279 \end{cases}$$

On en déduit pour la cryolithe à 1 000° :

$$c = 0{,}00677 \begin{cases} \times\ 3{,}24 = 2{,}16 \\ \times\ 279 \ = 1{,}86 \end{cases}$$

contre 2,23 observé par ARNDT et KALASS, et plus récemment 2,80 d'après EDWARDS.

b) *Complexes de* $AlCl_3$. — GROTHE a étudié le complexe $K.AlCl_4$ mais n'a pu expliquer convenablement l'abaissement de conductivité observée pour des mélanges plus riches en Kcl. Il ne semble pas acoir prêté attention au complexe $3\ KCl.AlCl_3$ ou $K_3.AlCl_6$ (d'ailleurs plus exothermique : 18,318 contre 13,190 cal). Notre calcul donne pour ces deux complexes :

	$K.AlCl_4$	$K_3.AlCl_6$
$d_G = 1{,}33 + (2 \times 0{,}57) + 1{,}81$	$= 4{,}28$	4,28
$d'_G = 4{,}28 \times 0{,}8446$	$= 3{,}61$	3,61
$d^2_{700} = \left(\frac{208{,}1}{1{,}33}\right)^{2/3}$	$= 5{,}39$	—
$d^2_{700} = \left(\frac{357{,}1}{1{,}463}\right)^{2/3}$	$=$ —	6,25
$L = \frac{5{,}39}{3{,}61}$	$= 1{,}493$	$\frac{6{,}25}{3{,}61} = 1{,}731$
$\frac{d^2_{700}}{P_cP_a} = \frac{(5.39)^2}{39.1 \times 169}$	$= 0{,}00440$	—
$d^0 = \frac{(6.25)^2}{39.1 \times 240}$	$=$ —	0,00416
$C_{th} = \frac{d^2_{700}}{P_cP_a} \times 260$	$= 1{,}144$	1,081
C_{obs}	$= 1{,}018$	0,905
$A = \frac{C_{obs}}{C_{th}} = \frac{1{,}018}{1{,}144} = 89\ \%$		$\frac{0{,}905}{1{,}081} = 83.7\%$

c) *Complexes hexacoordonnés :*

On trouve peu de mesures sur les complexes de $TiCl_4$, $ZrCl_4$, etc... Nous avons trouvé (SMITHELL) par extrapolation *Cobs* = 1,04 à 700° pour $Na_2.ZrCl_6$.

Notre calcul donne :

$$C_{tb} = \frac{(5.74)^2}{23 \times 304{,}2}$$

ou $\frac{32.95}{6997} = 0{,}00471 \times 260 = 1{,}225$ mhos/cm

d'ou

$$A = \frac{1{,}04}{1{,}225} = 84{,}9\ \%$$

VII. — Observations sur les sels alcalins oxygénés.

a) Notre définition de la distance ionique (carbonate

$$d_G = r_{na} + 2r_c + r_o$$

et non $= r_{na} + 2r_o + r_c$

s'accorde avec celle des autres complexes, tels que ceux qui viennent d'être examinés. Dans une série de sels de même conformation, on peut prévoir la conductivité d'un sel intermédiaire : (ex : Na_2CrO_4) de conductivité non connue : (voir tableau ci-dessous).

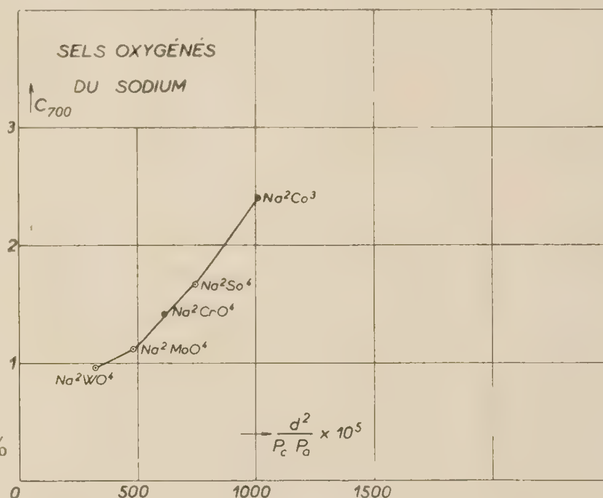


Fig. 11.

Le graphique n° 11 correspond à ce tableau.

b) *Métaphosphate de Sodium.* — Par analogie avec $NaNO_3$, nous avions cité dans le tableau III le métaphosphate $NaPO_3$.

Mais la conductivité observée n'est que le 1/3 de celle qui est à prévoir (0,55 contre 1,61), alors que ni l'enveloppement ni la valeur de L ne semblent indiquer une valeur aussi basse de A.

En réalité, le métaphosphate est souvent formulé $Na_4P_4O_{12}$, mais le calcul donne alors une valeur de L' plus grande que 2, ce qui laisserait alors supposer un sel aussi peu conducteur que $BeCl_2$.

	Dist. ioniques d_G	d'_G	d_{700}	$L^1 = \frac{d_{700}}{d'_G}$	P_cP_a	$\frac{D^2_{700}}{P_cP_a}$	C_{700} (obs)	k	$\frac{k}{260} = A\ \%$
Na_2CO_3	2,70	2,28	3,74	1,64	1 830	0,01014	3,20	227	87,4
Na_2SO_4	2,98	2,52	4,04	1,60	2 208	0,00739	1,69	229	88,1
Na_2CrO_4	3,10	2,62	(4,06)	(1,55)	2 668	0,00618	(1,42)	(234)	87,4
Na_2MoO_4	3,60	3,04	4,19	1,38	3 680	0 00477	1,12	235	90,4
Na_2WO_4	3,60	3,04	4,28	1,41	5 702	0,00322	0,98	304	117

Nous avons donc calculé les degrés de polymérisation intermédiaires, avec $n = 1$, 2, 3 et 4.

Comme conclusion, ce serait donc la formule cations Ba, Sr, R6 et Cs et les anions Br et I paraissaient donner des conductivités calculées toujours un peu trop fortes.

	Dist. ioniques d_G	d'_G	d_{700}	P_{mol}	$L^1 = \frac{d_{700}}{d'_G}$	P_cP_a	$\frac{d^2_{700}}{P_cP_a}$	C_{th} avec $k = 260$	Valeur de A d'après L^1 (*)	D'où C_{700}
	—	—	—	—	—	-	—	—	-	—
$NaPO_3$	3,00	2,53	3,57	102	1,411	1 817	0,00701	1,61	100 %	1,61
$Na_2P_2O_6$	d°	d°	4,50	204	1,779	3 634	0,00557	1,28	35 %	0,45
$Na_3P_3O_9$	—	—	—	—	2,036	5 451	0,00487	1,12	3 %	0,03
$Na_4P_4O_{12}$	—	—	5,67	408	2,241	7 268	0,00442	1,02	1 %	0,01

(*) La valeur probable de A a été tirée du graphique n° 10.

$Na_2P_2O_6$ qui serait la plus probable puisque l'on a mesuré :

$C_{700} = 0{,}55$ environ.

c) *Silicates et aluminates de chaux.* — Ces produits connus sous le nom de scories, ont à 1 500° une conductivité de l'ordre de 1 mhos/cm, mais assez variable selon les auteurs, les variations étant grandes autour du point de fusion.

Nous nous sommes aventurés à faire le calcul pour les composés définis suivants :

Les sels d'argent, de thallium et de plomb que nous avons pu calculer donnent des résultats encore plus discordants.

Tout ce que l'on peut dire est que les rayons ioniques sont beaucoup plus faibles qu'avec les ions lourds cités précédemment. Nous avons essayé d'introduire les densités ioniques sans rien trouver de précis.

Nous pouvons peut-être accuser ces ions d'avoir une conductivité « métallique ». Cela n'est pas très convaincaint, et nous ne pouvons qu'exclure ces ions lourds de notre étude.

	d_G	d'_G	d_{1500} (*)	$L^1 = \frac{d_{1500}}{d'_G}$	P_cP_a	$\frac{d^2_{1500}}{P_cP_a}$	C_{1500} calculé avec $k = 300$
Ca_2SiO_3	3,16	2,67	3,46	1,296	3 040	0,00394	1,182
Ca_2SiO_4	3,16	2,67	3,86	1,446	3 680	0,00405	1,215
$Ca(AlO_2)_2$	3,52	2,92	3,76	1,263	2 360	0,00596	1,788

(*) On a pris pour $D_{1500} = 2{,}8$ pour le silicate monocalcique et $D = 3{,}0$ pour les deux autres, les données étant assez vagues.

On a pris pour $D_{1500} = 2{,}8$ pour le silicate monocalcique et $D = 3{,}0$ pour les deux autres, les données étant assez vagues.

Nous ne pouvons guère conclure. Nous savons seulement que la scorie di-calcique est un peu plus conductrice que la monocalcique et que la substitution d'alumine à la silice augmente nettement la conductivité. Mais il abaisse aussi le point de fusion.

b) *Mélange de sels.* — On cite souvent une règle d'additivité pour les mélanges de sels, d'après les compositions en volume, mais bien des mélanges de sels de même famille, où un complexe paraît difficile à admettre, font exception à la règle.

Nous avons relevé pour $MgCl_2/BaCl_2$ (d'après SMITHELL vol. 2 page 631) (*Metal reference book*) :

	Dist. ionique d_G	d'_G	d_{700}	$L^1 = \frac{d_{700}}{d'_G}$	d^2_{700}	P_cP_a	$\frac{d^2_{700}}{P_cP_a}$	C_{th} avec $k = 260$	C_{obs}.	$A = \frac{C_{obs}}{C_{th}}$
$AgNO_3$	2,75	2,32	3,66	1,578	13,40	6,690	0,00200	0,46	2,739	595 %
$TlNO_3$	3,11	2,63	4,07	1,548	16,56	12,673	0,00131	0,34	1,556	458 %
AgCl..........	2,94	2,48	3,17	1,278	10,05	3,830	0,00262	0,68	4,66	685 %
$PbCl_2$	3,13	2,65	3,91	1,467	15,29	7,356	0,00208	0,54	2,33	431 %
$PbBr_2$...........	3,28	2,77	4,14	1,495	17,14	16,556	0,00104	0,27	1,68	622 %

	% $BaCl_2$ (poids)	13,4	31,0	49,7	73,2	75,7
		—	—	—	—	—
N	900°	1,590	1,810	1,910	1,830	1,785
	800°	1,405	1,620	1,700	1,610	1,570
	700° (extrapolé).	(1,220)	(1,430)	(1,490)	(1,390)	(1,355)

VIII. — Remarques diverses.

a) *Sels de métaux lourds.* — Nous avons vu dans les graphiques n° 2, 4 et 6 que les métaux lourds :

De ce tableau est tiré le graphique n° 12, que l'on ne peut honnêtement expliquer par la dissociation.

Le dernier schéma du graphique 14 donne une vague idée de la façon dont $BaCl_2$, en s'intercalant entre les molécules de $MgCl_2$, tend à lui rendre sa pleine faculté d'association et à lui rendre une conductibilité supérieure à celle qu'il a quand il est seul.

Rappelons que pour $MgCl_2$ seul : $A = 22,5\ \%$ et $c = 1,0$, tandis que la conductivité théorique atteindrait 4,45 d'après notre tableau VII.

On trouve une courbe à maximum du même genre avec $MgCl_2$ $CaCl_2$ (voir graphique n° 12). Il est difficile de parler de complexes avec des sels aussi

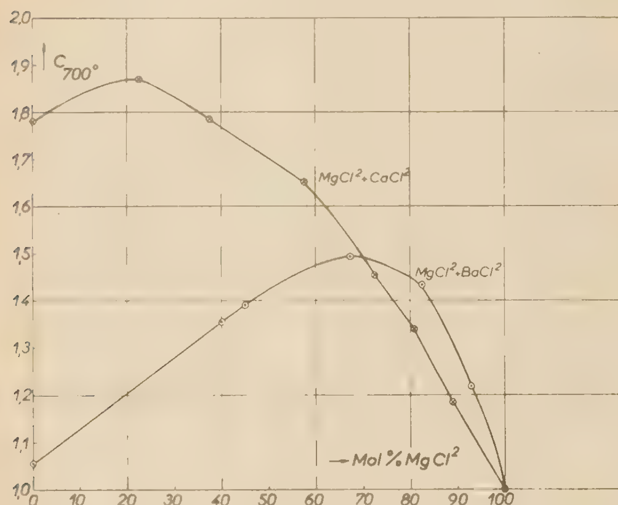


Fig. 12.

proches que ces trois chlorures $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ et d'ailleurs dans les complexes que nous avons examiné aucun ne montre une conductibilité supérieure à celle du constituant qui fournit le cation. Il s'agit donc bien d'un arrangement spatial qui favorise la capacité d'association ; il est seulement dommage que nos schémas en plan soient tellement fallacieux, car la notion de capacité d'association deviendrait bien plus claire si elle pouvait être évaluée directement dans l'espace, sur des « modèles réduits » à trois dimensions.

Les diagrammes $KCl.MgCl_2$ et $NaCl.MgCl_2$ (dûs également à Huber, Potter et Saint-Clair, *Bureau of Mines* 1952) ne font pas apparaître de maximum à proprement parler, mais sont nettement en dehors (et au-dessus) de la loi de proportionnalité pure et simple.

Nous sommes convaincus que certaines divergences dans les mesures de conductivités de certains sels (par exemple LiCl $c_{700} = 7,42$ ou 6,20 selon les auteurs) ont leur origine dans la variation de la capacité d'association du sel, du fait de la présence de certaines impuretés favorables.

c) *Graphique récapitulatif par familles.* — Le graphique n° 10 donnant une première idée de la correspondance entre le rapport :

$$A = \frac{C_{\text{observee}}}{C_{\text{theorique}}} \text{ et les valeurs de } L = \frac{d_a}{d^1_G} \text{ et } L^1 = \frac{d_{700}}{d^1_G}$$

chiffrant l'expansion de la distance entre ions à la liquéfaction.

Il tendait à faire ressortir le passage des sels peu conducteurs ($BeCl^2$, $ScCl^3$) aux moyens conducteurs ($ZrCl^2$, $CdCl^2$, $MgCl^2$, YCl^3) puis aux bons conducteurs (LiCl, NaCl, $LaCl^3$, $LiNO^3$, $NaNO^3$), jusqu'aux conducteurs parfaits et même apparaissant comme plus que parfaits. (KF, RbCl, $SrCl^2$, $BaCl^2$, CsCl).

Dans le graphique n° 13, nous avons préféré donner

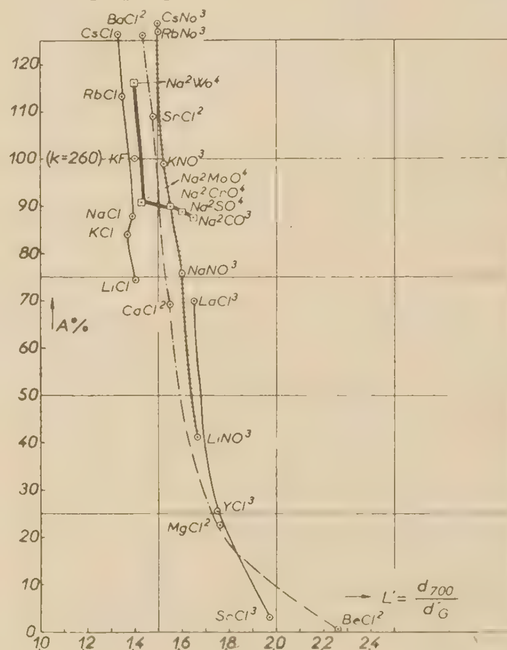


Fig. 13.

un classement par famille qui rend plus évident la continuité du phénomène et l'influence des ions lourds sur notre calcul de P_cP_a.

On peut y voir aussi que le classement en fonction de L ou L′ gagnerait en rigueur si ces deux coefficients pouvaient être légèrement amendés en fonction du nombre d'anions pour un cation (et inversement). En effet le contact d'un cation avec un anion étranger est plus probable si le rapport est 2/1, 3/1, etc, au lieu d'être 1/1. Nous reviendrons sur cette question.

IX. — Conclusions.

Nous n'avons pas proposé une nouvelle théorie sur la conductivité des sels fondus. Nous avons

rassemblé un certain nombre d'observations et de calculs qui semblent mettre en évidence une proportionnalité entre la conductivité et l'inverse d'une

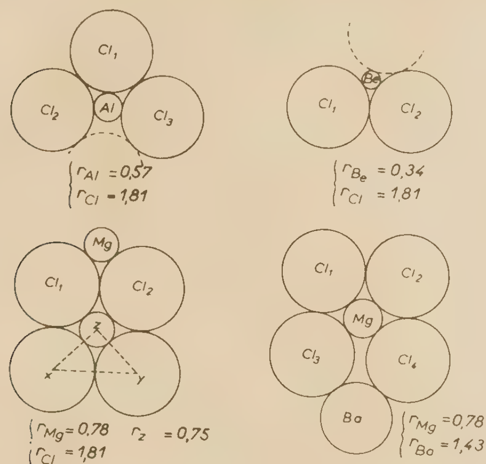


Fig. 14.

force d'attraction newtonienne entre anion et cation constituants du sel.

Il est possible que cette relation ne soit qu'une coïncidence.

Nous avons été amenés à observer que les écarts les plus flagrants dans la proportionnalité ci-dessus provenaient :

a) dans le cas des sels non conducteurs ou peu conducteurs d'une difficulté d'association (contact entre un cation et les anions voisins).

b) dans le cas de sels bons conducteurs d'une trop grande différence entre le poids des anions et cations.

Nous pensons que l'ébauche que représente la présente étude pourra être améliorée par :

1) un calcul de mécanique rationnelle permettant de chiffrer, pour les ions lourds notamment, l'influence d'une répartition non ponctuelle des masses à l'intérieur des sphères ioniques.

2) par une étude à trois dimensions sur les parcours d'échange cation-anion entre les modèles de molécules salines.

3) par une amélioration de l'utilisation des critères que nous avons utilisés pour juger de la faculté d'association des molécules. Nous pensons notamment que le coefficient d'expansion L que nous avons utilisé doit avoir une inœuence différente sur le coefficient d'association A selon le nombre d'anions et de cations en présence dans la molécule saline.

N° 84. — ÉTAT ACTIF ET PASSIF DU BISMUTH

par V. ČUPR

[*Institut de Chimie Théorique et Physique de la Faculté des Sciences Naturelles de l'Université Masaryk de Brno, Tchécoslovaquie.*]

SOMMAIRE

L'auteur a mis au point une méthode d'électrolyse par courant discontinu rectangulaire, avec enregistrement du potentiel d'électrode avec et sans courant appliqué. Il a aussi étudié le bismuth à l'état actif et à l'état passif ainsi que le comportement d'électrodes de bismuth polarisées cathodiquement ou anodiquement.

I. — Appareillage mis en œuvre.

Le comportement électrochimique du bismuth qui comprend également l'état du bismuth à l'état passif, peut être observé, soit sur des électrodes sans courant, soit sur des électrodes polarisées par une tension extérieure. Il s'agit d'une polarisation cathodique si l'on amène des électrons au métal ou d'une polarisation anodique si l'on arrache des électrons au métal. Dans le premier cas nous forçons le métal à manifester des processus cathodiques, c'est-à-dire des réactions électrochimiques qui consomment les électrons fournis lors de leur évolution. Dans le second cas ont lieu des processus anodiques, c'est-à-dire des réactions électrochimiques qui donnent naissance à des électrons devant être emmenés de l'électrode dans le circuit externe.

Nous avons suivi l'état actif et passif du bismuth sur des électrodes en métal pur, ayant la forme de disques à surface plate de 5 cm² ou de petits cylindres de 1 cm² de diamètre et de 4 cm de long (1). L'appareillage accessoire, y compris les électrodes (2) au calomel, à hydrogène et à quinhydrone, a été décrit précédemment (3). Pour monter les piles mesurées nous avons mis en œuvre le dispositif en verre de la figure 1.

La connexion électrolytique des différentes demi-piles est effectuée par un récipient G en forme d'U et un tube de verre R avec rodage S_1 et S_2 (fig. 1). Le récipient G contient une solution saturée de chlorure de potassium, tandis que le tube R est rempli par une solution de mesure, remplissant le récipient de polarisation PG, communiquant avec le tube R par le rodage S_2. La connexion entre le récipient G et le tube R est effectuée par le rodage S_1, enduit d'une solution concentrée de chlorure de potassium. Les électrodes de bismuth BiE, faisant l'objet de l'expérience et rodées avant la mesure, sont posées dans le goulot inférieur du récipient

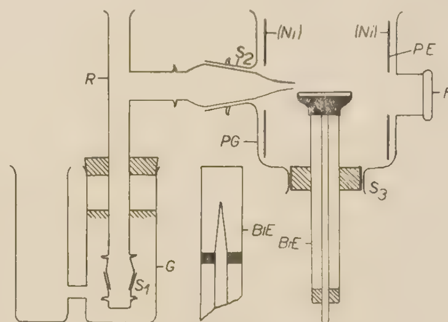


Fig. 1. — Récipient de polarisation.

de polarisation ou dans son embout rodé S_3 ou enfin sont plongées dans le récipient de polarisation et sont fixées à l'extrémité supérieure de façon à ce que leur surface soit à proximité de l'orifice du tube R. De cette façon se trouve garantie une valeur infiniment petite de la tension ohmique dans les piles polarisées. L'électrode de polarisation accessoire PE de forme cylindrique en platine ou en nickel, la plupart du temps recouverte de platine, est placée au fond du récipient de polarisation de façon à ce que son orifice soit en face de l'ouverture F, ménagée dans la paroi du récipient de polarisation et recouverte d'une lame à faces parallèles au moyen de mastic. Cette ouverture permet d'illuminer la surface de l'électrode en question, placée par en-bas et de l'examiner au microscope, celui-ci étant placé au-dessus de la surface de la solution de mesure. Dans

la branche gauche du tube G on insère les électrodes au calomel ou les fils d'arrivée de l'électrode à hydrogène normale ou, le cas échéant, de l'électrode à quinhydrone.

L'installation spéciale décrite dite elchimiographique permet d'enregistrer d'une manière continue les valeurs du potentiel et de l'intensité dans des conditions de polarisation favorables et choisies, tant dans le domaine cathodique que dans le domaine anodique (4). Il s'agit de l'enregistrement simultané des valeurs de polarisation du courant i et des valeurs du potentiel e_i de l'électrode étudiée lors de sa polarisation, ainsi que du potentiel e_o de la même électrode, immédiatement après élimination de la polarisation au moyen d'un interrupteur de construction spéciale.

Il est sans aucun doute avantageux et utile pour juger le comportement électrochimique du bismuth d'effectuer la polarisation entièrement, c'est-à-dire à partir de la naissance de l'hydrogène jusqu'à sa disparition et à l'apparition et au dégagement ultérieur de l'oxygène. C'est le seul moyen de percevoir également les autres réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu sur les électrodes à bismuth, plongées dans des électrolytes appropriés.

Le principe de l'installation spéciale décrite est donné dans la figure 2 qui montre schématiquement la mise en circuit des galvanomètres Ge_i, Ge_o, pour des potentiels mesurés e_i et e_o, et du galvanomètre Gi mesurant le courant i. Il s'agit de circuits compre-

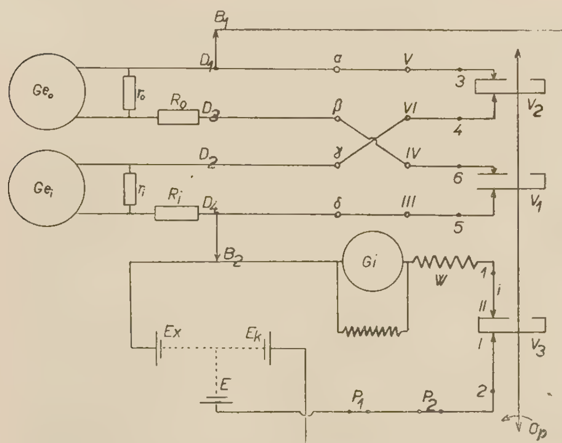


Fig. 2. — Schéma de l'installation elchimiographique.

nant les segments de l'interrupteur composés d'une série de cylindre V_1, ... placés sur l'axe O_p animé d'un mouvement de rotation approprié et constant. La figure montre la mise en circuit au moment où l'électrode E_x est polarisée par le courant i. Dans ces cas les contacts I-II sont connectés entre eux, ainsi que les contacts V-VI, tandis que les contacts III-IV sont déconnectés. On mesure donc simultanément le potentiel e_i et le courant i. Si l'axe de l'interrupteur tourne d'un certain angle, les contacts I-II et V-VI se déconnectent et les contacts III-IV se connectent, de sorte que l'on mesure ou enregistre le potentiel après interruption du courant de polarisation, c'est-à-dire le potentiel de l'électrode sans courant e_o. E_k désigne l'électrode à calomel et E l'électrode accessoire lors de la polarisation. R, r et W sont des résistances intercalées ou des shunts appropriés. Les potentiomètres indispensables à la polarisation externe sont placés aux endroits désignés par P_1 et P_2.

Nous appelons les inscriptions photographiques obtenues des *elchimiogrammes*; elles représentent les variations, en fonction du temps, des valeurs des grandeurs électrochimiques mentionnées, enregistrées sur l'axe des ordonnées, tandis que sur l'axe des abscisses, on porte la durée ou les valeurs de la tension de polarisation externe qui leur sont proportionnelles. Essentiellement, il s'agit d'une électrolyse par courant discontinu de forme rectangulaire, de sorte que le courant enregistré est une valeur moyenne dépendant du rapport entre les temps que dure la connexion et celui de l'interruption du courant. En employant un facteur numérique approprié, déterminé par le système de l'interrupteur, on arrive à déterminer le courant réel qui passe à travers l'électrode en question dans l'intervalle de polarisation et qui décide de la valeur des grandeurs de polarisation.

Dans un travail antérieur (5), nous avons théoriquement expliqué et mis en valeur les mesures faites par cette méthode, tout particulièrement en ce qui concerne un rôle éventuel de la capacité, étant donné qu'il s'agit de mesures avec des courants interrompus. Nous avons expliqué, de plus, les conditions dans lesquelles on peut atteindre le potentiel correct au repos, c'est-à-dire le potentiel après interruption immédiate du courant (6). Il a été démontré à cette occasion que ces mesures peuvent être effectuées en utilisant des galvanomètres de type courant, même quand des changements rapides des valeurs électrochimiques entrent en ligne de compte.

II. — Relation entre le potentiel total de l'électrode à bismuth et la composition de la solution.

Un métal de valence n, se dissolvant dans une solution acide en donnant naissance à l'hydrogène, fait l'objet habituellement de l'équation ionique suivante :



$$Me + nH^+ = Me^{n+} + n/2\ H_2 \qquad (1)$$

que nous divisons en deux processus électrochimiques élémentaires :


$$Me \rightarrow Me^{n+} + n\varepsilon \qquad (I)$$


$$n\varepsilon + nH^{+} \rightarrow n/2\, H_2 \qquad (II)$$

En supposant que les lieux anodiques où se produit la réaction I sont assez éloignés des lieux cathodiques où se produit la réaction II, on peut prendre pour point de départ (7) la conception de piles locales (8). Sa validité dans de tels cas est appuyée par les résultats des observations et des mesures de l'effet différentiel (9) effectuées par W. J. Müller et ses collaborateurs (10).

L'effet différentiel (11) est dû à l'application des lois de Kirchhoff au système formé entre deux surfaces équipotentielles, les endroits anodiques à potentiel ε_A et les endroits cathodiques à potentiel ε_K. Aux lieux anodiques nous affectons une résistance w_A, et aux lieux cathodiques une résistance w_K. Ces valeurs du potentiel et des résistances sont les moyennes des valeurs qui se manifestent aux différents lieux (12).

La validité de la conception des piles locales ne se limite pas seulement aux métaux à l'état actif, se manifestant par la réaction (1) et le courant local qui y répond

$$(i_L)_{act} = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_K}{w_A + w_K},$$

mais elle est valable également pour les métaux à l'état passif. Le courant local prend alors la valeur suivante :

$$(i_L)_{pas} \ll (i_L)_{act},$$

car, lors de la passivisation, c'est-à-dire lors du passage à l'état passif, conditionné par l'apparition et l'accroissement de la couche d'oxyde, la résistance $(W_A)_{act}$ se trouve essentiellement accrue et devient $(W_A)_{pas}$. En même temps le potentiel ε_K sur la couche d'oxyde peut évoluer essentiellement vers des valeurs positives, tandis que le potentiel ε_A subit des changements moins importants provoqués par la polarisation de concentration. Il en est ainsi dans les solutions acides où des couches d'oxyde parfaitement continues ne peuvent faire leur apparition. Dans ces conditions la résistance W_K change elle aussi très peu.

Le potentiel total de l'électrode en question e_o, réduit à l'électrode à potentiel constant ε, peut être exprimé dans le sens des piles locales de la manière suivante :

$$e_o = \varepsilon_A - \varepsilon + w_A i_L.$$

Dans le cas de l'électrode de bismuth il s'agit de la relation :

$$(e_o)_{Bi} - \varepsilon = (\varepsilon_{Bi} - \varepsilon) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{Bi}) \frac{w_p}{w_p + w_s} \qquad (2)$$

Si nous prenons en considération au lieu du potentiel anodique ε_A, le potentiel du bismuth ε_{Bi}. Nous comptons avec celui-ci sur sa surface découverte ou dans les pores de la couche d'oxyde auxquelles nous affectons la résistance w_p. Au lieu du potentiel cathodique ε_K, nous considérons que la couche d'oxyde a une résistance totale w_s et un potentiel ε_s, auquel nous supposons un comportement analogue à celui dont on tient compte d'ordinaire pour les électrodes à oxyde.

Il s'agit de déterminer maintenant de quelle manière change le potentiel total $(e_o)_{Bi}$ de l'électrode de bismuth avec l'acidité ou avec le pH des solutions. Comme il ressort de l'équation précédente, cette relation n'est pas simple, étant donné que pour l'exprimer numériquement il faut connaître les changements appropriés des grandeurs de potentiel et de résistance ce qui, dans les cas courants, présente certaines difficultés. Aussi nos considérations ultérieures auront-elles trait aux cas extrêmes où l'électrode est, soit à l'état actif, soit à l'état passif.

Une relation simple peut suffire pour un état passif parfait caractérisé par la condition.

$$w_p \gg w_s,$$

de sorte que le potentiel total correspond à :

$$(\varepsilon_o)_{Bi,\ pas} = \varepsilon_s = k + k_o \log[H^+] = k - k_o\, pH$$

k est une constante déterminée généralement par la nature des métaux, dans notre cas par le bismuth. La constante k_o devrait atteindre à 20° C la valeur théorique 0,05813 pour un état passif parfait de l'électrode en supposant que pour le potentiel de la couche d'oxyde, on a la relation suivante :

$$\varepsilon_s = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a}{[H^+]^2} = 0{,}05813 \log[H^+] - 0{,}02907 \log a.$$

La grandeur a dépend de la concentration supposée de l'hydrogène sur la couche d'oxyde, si nous considérons son potentiel comme celui d'une électrode à hydrogène ou, le cas échéant, à oxygène. La valeur de a peut dépendre des propriétés oxydantes et réductrices du milieu électrolytique. Une relation simple peut rendre compte également d'un état parfaitement actif, déterminé par l'inégalité

$$w_p \ll w_s,$$

ce qui simplifie l'équation générale (2) pour 20° C ; elle devient

$$(e_o)_{Bi,\ act} = \varepsilon_{Bi} = 0{,}0192 \log[Bi^{+++}] - const.$$

Le potentiel total de l'électrode de bismuth à l'état parfaitement actif ne dépend donc que de la concentration des ions Bi^{+++}, réalisée à proximité immédiate ou dans les pores du reste de la couche d'oxyde.

Dans les cas limites ou idéaux mentionnés ci-dessus, on peut à vrai dire se passer de la conception des piles locales, quoique ces cas ne sont pas en contradiction avec elle. On ne peut toutefois se passer de cette conception dans les considérations ayant trait aux électrodes dont le comportement répond à un état transitoire entre l'état actif et passif, ou aux électrodes n'étant pas dans un état actif ou passif prononcé.

Pour les électrodes de bismuth, l'état actif parfait n'a pas lieu même dans l'acide chlorhydrique deux fois normal. Leur potentiel total dépend, même dans les solutions acides, non seulement du potentiel ε_{Bi}, mais aussi du potentiel ε_s qui peut atteindre, (en tenant compte de l'accumulation de l'hydrogène à proximité du reste de la couche d'oxyde dont la réaction (1) fait état), des valeurs négatives, proches des valeurs du potentiel de l'électrode à hydrogène, la concentration des ions H^+ étant égale à celle de la couche de contact entre le bismuth et la solution. C'est la seule explication que l'on peut donner aux variations des potentiels totaux de l'électrode à bismuth $(e_o)_{Bi,\ act.}$ avec l'acidité de la solution d'acide chlorhydrique, telles que les montre le tableau I. Il s'agit de la variation de ces potentiels vers des valeurs négatives, variation dont on peut rendre compte par le déplacement mentionné ci-dessus du potentiel ε_s dans le même sens. Ainsi, les variations éventuelles du potentiel total sous l'influence du potentiel ε_{Bi} se chevauchent, même au cas où la condition $w_p \ll w_s$ pour l'état actif de l'électrode est remplie. Pour cette raison on ne peut employer le potentiel de l'électrode à bismuth à l'état actif pour calculer les concentrations des ions Bi^{+++} faisant leur apparition dans le voisinage de la surface de l'électrode. Nous en faisons mention également dans nos travaux antérieurs sur le potentiel normal de l'électrode de bismuth [13], où nous avons montré que l'électrode de bismuth actif dans des solutions acides n'était pas une électrode du premier genre, mais devait être considérée comme étant du second genre. Nous ne connaissons toutefois pas la réaction chimique qui change le caractère de l'électrode du premier genre en électrode du second genre [14]. Nous pouvons supposer ici simplement que la concentration des ions Bi^{+++} est dans un rapport variable avec les concentrations des ions H^+ et Cl^-. Par contre, dans les solutions d'acide chlorhydrique saturées d'oxychlorure de bismuth, on peut suivre sur les électrodes de bismuth actif le déplacement de leur potentiel vers des valeurs plus positives, parallèlement avec l'acidité ou la concentration analytique des ions Bi^{+++}, comme en témoignent les données du tableau II. Dans ces solutions la réaction ionique se trouve freinée; en tenant compte de la production limitée de l'hydrogène, le potentiel ε_s ne peut se manifester, dans le potentiel total $(e_o)_{Bi,\ act}$, par une valeur négative. C'est plutôt le potentiel ε_{Bi}, déterminé par l'activité ou la concentration des ions Bi^{+++}, qui entre en ligne de compte.

Dans les considérations qui procédent, nous avons parlé de l'état actif ou passif des électrodes de bismuth, sans déterminer de conditions plus précises pour ces relations. D'une façon générale, nous devons admettre que l'activité des électrodes de bismuth devient plus importante à mesure que l'acidité des solutions croît, tandis que leur passivité, provoquée par l'apparition d'enduits à base d'oxyde, est notable dans les solutions de pH élevé, à l'exception de solutions par trop alcalines. Là, la situation est d'autant plus compliquée que la couche d'oxydes peut se trouver endommagée.

Les détails des expériences relatives à l'état actif ou passif ou à l'état transitoire dans des solutions différentes se trouvent dans les ouvrages de K. SCHWABE [15], consacrés à la détermination de l'acidité des solutions ou de leur pH d'après des mesures potentiométriques au moyen d'électrodes de bismuth.

Se basant sur de nombreuses mesures, K. SCHWABE a exprimé la relation entre le potentiel des électrodes de bismuth et le pH de la solution en comparaison avec une électrode à calomel saturée par une expression linéaire :

$$E_{Bi} = 0{,}1462 - 0{,}05073\ \text{pH},$$

valable à 20° C dans les limites de pH 3 à 14 avec une précision de $\pm$ 0,5 millivolt. La valeur du coefficient angulaire est :

$$\frac{dE_{Bi}}{d\text{pH}} = -k_o = -0{,}05073.$$

Elle montre que le bismuth dans les limites mentionnées du pH est à l'état passif, même si cet état est loin d'être parfaitement passif, si nous prenons en considération la différence entre la valeur trouvée 0,05073 et la valeur 0,05813 que l'on s'attend à trouver pour un état parfaitement passif. Une autre relation donnée par K. SCHWABE :

$$(E_{Bi}) = 0{,}094 - 0{,}0464\ \text{pH},$$

valable pour les solutions ayant un pH moins stable a, elle aussi, un coefficient angulaire beaucoup plus petit que 0,05813, de même que dans la relation

$$E = 0{,}215 - 0{,}04511\ \text{pH}$$

dont D. N. MEKTA et S. K. KULKARNI JAKTAR [16]

font mention pour le domaine de pH 5 à 7,4, ou dans la relation

$$E_0 = E_{Bi} — 0,045 \text{ pH(volts)},$$

trouvée par H. O. DICKINSON et N. RUDGE [17] pour l'électrode de bismuth dans le domaine de pH 4,0 à 6,0.

En prenant en considération la conception des piles locales, on doit tenir compte de la relation entre le potentiel total e_0 et les conditions externes en modifiant les grandeurs de la résistance et du potentiel. Par exemple l'influence des sels neutres dans un milieu acide, observée par K. SCHWABE sur des électrodes à bismuth passives, peut se manifester, soit dans le potentiel ε_s, soit d'une façon beaucoup meilleure dans la grandeur W_{Bi} ou dans la grandeur W_s. Il s'agit là de l'élargissement par dissolution des pores de la couche d'oxyde, de sorte que nous devons nous attendre, vu que $(\varepsilon_s — \varepsilon_{Bi}) > 0$, à ce qu'un apport de sel neutre dans un milieu acide provoque un déplacement des valeurs du potentiel total dans le sens des valeurs négatives. Notre interprétation est corroborée par le fait observé que les ions les plus efficaces sont les ions Cl^- [18]. L'étude de la corrosion et de la passivité des métaux montre que, grâce à leurs dimensions infimes en comparaison avec les autres anions, les ions Cl^- endommagent la couche d'oxyde et mettent à jour la base métallique ayant un potentiel plus négatif.

1. *Mesures dans un milieu fortement alcalin où le bismuth est à l'état passif.* Il peut donc représenter une électrode inerte dont la base métallique n'intervient pas par ses cations dans les processus électrochimiques qui ont lieu à sa surface.

2. *Mesures effectuées dans un milieu nettement acide.* Dans ce milieu *le bismuth est à l'état actif* et par là même susceptible de la réaction électrochimique :



$$Bi \rightarrow Bi^{+++} + 3\varepsilon,$$

qui peut prendre part à la réaction ionique



$$2Bi + 6H^+ \rightleftharpoons 2Bi^{+++} + 3H_2.$$

3. *Mesures effectuées dans un milieu légèrement acide ou neutre dans lequel le bismuth est, selon les conditions, à l'état actif ou passif.*

L'intervention de la tension de polarisation externe $\Delta\pi$ dans une pile quelconque composée d'une électrode accessoire à potentiel ε_p et de l'électrode en question à potentiel ε_x, donne lieu à des changements de la différence de potentiel $\varepsilon_p — \varepsilon_x = \Delta\varepsilon$ qui dépendent unilatéralement du courant de polarisation i. Lors de la polarisation, $\Delta\varepsilon$ change dans le même sens que la tension de polarisation externe $\Delta\pi$. On peut donc prendre pour point de départ la relation générale :

$$\Delta\varepsilon = iR + \Delta\pi,$$

TABLEAU I

Concentration des ions H⁺ déterminée potentiométriquement	Concentration [Bi⁺⁺⁺] déterminée par analyse	Potentiel (e_0) B_i act par comparaison avec l'électrode au calomel
—	—	—
2,48	0,69	— 0,0713
1,48	0,29	— 0,0794
0,57	0,033	— 0,0875
0,46	0,011	— 0,0893
0,44	0,0099	— 0,0901

TABLEAU II

Normalité de la solution d'acide chlorhydrique	Potentiel $e_{0Bi, act}$ par comparaison avec l'électrode au calomel
—	—
2	— 0,1725
1	— 0,1368
0,5	— 0,1059

III. — Polarisation des électrodes de bismuth.

Nos recherches relatives au comportement du bismuth ou de ses électrodes ont été divisées de la manière suivante :

où R est la résistance totale dans le circuit de polarisation. L'expression iR est dans le cas donné d'autant plus grande que le changement de la tension de polarisation externe $\Delta\pi$ est plus rapide que le changement de potentiel dans le système polarisé.

Si l'on peut considérer, au cours de la polarisation, le potentiel de l'électrode accessoire ε_p comme étant constant, ce que nous venons de dire à l'égard du changement $\Delta\varepsilon$, est également valable pour le changement de potentiel de l'électrode étudiée ε_x. Si la polarisation provoque des changements subits du potentiel ε_x, ces changements ont lieu dans le même sens, de sorte que $\Delta\varepsilon$ se rapproche de $\Delta\pi$ et que la valeur du courant i diminue, surtout au cas où le changement de potentiel envisagé est accom-

pagné d'une augmentation de la résistance R. Dans le cas contraire, si la résistance totale diminue, le changement du courant i peut être modéré. En guise de remarque complémentaire on peut dire encore que les changements de potentiel et de résistance peuvent amener à un changement de signe du courant i. Si la faculté d'adaptation du système polarisé est parfaite, l'expression iR ou bien le courant i restent très petits tant que la polarisation ne crée pas les conditions indispensables à la différentiation des valeurs $\Delta\varepsilon$ et $\Delta\pi$.

1. *Electrode de bismuth dans un milieu acide.*

Concentrons maintenant notre attention sur la polarisation anodique des électrodes de bismuth dans un milieu acide, par exemple dans des solutions d'acide chlorhydrique de concentration variable progressivement. Dans un de nos travaux antérieurs, consacré à la détermination du potentiel normal de l'électrode de bismuth (13), nous avons montré par notre méthode que dans les solutions 1 à 0,5 fois normales, l'électrode de bismuth reste continuellement à l'état actif, même si elle se trouve polarisée anodiquement par une densité de courant de 20 mA/cm². Dans les solutions 0,35 à 0,1 fois normales, la polarisation anodique de l'électrode de bismuth provoque sa passivisation, comme nous en parlons plus loin en nous basant sur de nouveaux élchimiogrammes.

Les essais et mesures ont été effectués dans l'appareil de la figure 1, à une température de 20° C avec des électrodes en forme de disques polis ayant une surface de 4 cm². Tant que la dissolution anodique dure, on observe une corrosion de surface. Quand la passivisation se produit, les électrodes deviennent violettes et la corrosion en mosaïque devient apparente.

On peut voir les enregistrements des changements des électrodes de bismuth lors de la polarisation anodique dans les élchimiogrammes des figures 3 (*a* à *f*) qui concernent :

a) le courant qui passe durant la polarisation anodique à travers la pile composée par l'électrode de bismuth étudiée et une électrode à hydrogène accessoire; la pile est assez étendue pour ne pas subir de polarisation. Dans nos photographies le courant est représenté dans le secteur 3-4 par une

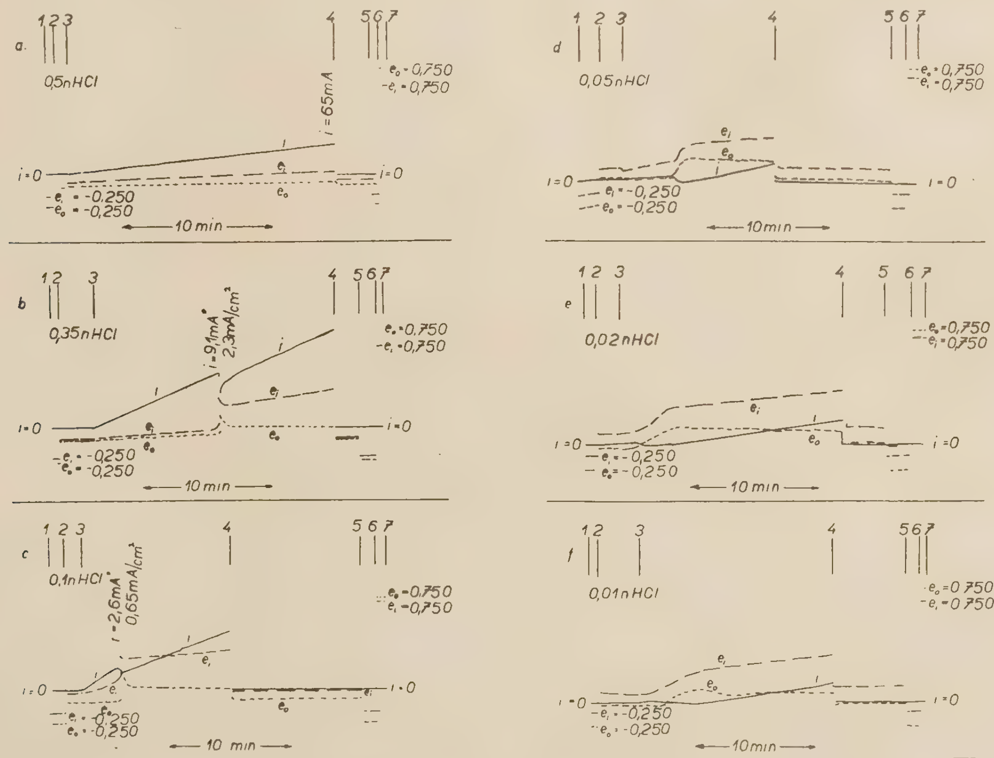


Fig. 3. — Elchimiogrammes Bi dans un milieu acide.

ligne continue désignée par la lettre i. La valeur du courant enregistré est calculée à partir de l'inscription dans les secteurs 1-2 et 4-7, désignés par $i = 0$;

b) le potentiel de l'électrode de bismuth e_i, inscrit en trait interrompu dans les intervalles de temps 3-4, durant lesquels le courant électrique passe par l'électrode. Nous le rapportons au potentiel de l'électrode à calomel saturée et nous le mesurons à partir des inscriptions $e_i = 0{,}250$ volt, correspondant aux intervalles 1-2 et 5-6;

c) le potentiel de l'électrode de bismuth e_o, inscrit en pointillé dans les intervalles de temps 3-4, durant lesquels la tension de polarisation est interrompue pendant le même laps de temps que la durée de connexion précédente. Il s'agit donc du potentiel de l'électrode de bismuth immédiatement après l'interruption du courant de polarisation, donc du potentiel au moment où l'électrode est sans courant. Nous mesurons ce potentiel, rapporté au potentiel de l'électrode à calomel saturée, à partir des inscriptions $e_o = 0{,}250$ volt, correspondant aux intervalles 1-2 et 5-6.

Entre les potentiels e_i et e_o nous avons la relation

$$e_i = e_o + i(w + r)$$

r est la résistance électrolytique mesurée à partir de la surface de l'électrode de bismuth jusqu'à la partie où débouche l'amenée électrolytique de l'électrode, par comparaison avec laquelle nous mesurons le potentiel des électrodes de bismuth; w est la résistance ohmique à la surface de l'électrode de bismuth, envisagée pour des phénomènes passifs; ce faisant nous pouvons supposer que l'inégalité $w \gg r$ est valable, d'autant plus si nous mesurons bien les électrolytes conducteurs;

d) le potentiel de l'électrode de bismuth dès que celle-ci a été plongée dans la solution, avant que la polarisation anodique n'ait commencé (intervalle 2-3), et le potentiel après interruption continue de la polarisation anodique (intervalle 5-6). Dans ces intervalles, étant donné que dans l'équation précédente $i = 0$, les deux inscriptions du potentiel e_o et e_i doivent prendre la même valeur;

e) la force électromotrice de la pile normale Weston dans l'intervalle 5-7. Cette inscription (1,0183 volt) sert à l'estimation des courbes pour les potentiels e_o et e_i. Dans les intervalles 5-6 les enregistrements des positions zéro ou des positions $e_o = -0{,}250$ volt, $e_i = -0{,}250$ volt, $i = 0$, effectuées déjà au début de l'opération dans l'intervalle 1-2 ont été contrôlés.

L'électrode de bismuth, lors de la polarisation anodique dans une solution 0,5 fois normale d'acide chlorhydrique, reste à l'état actif jusqu'à la densité du courant 16 mA/cm²; pendant ce temps se produit la réaction électrochimique $Bi \rightarrow Bi^{+++} + 3\varepsilon$. En concordance avec ce qui vient d'être dit son potentiel e_o, dans l'étendue mentionnée de la polarisation ne subit pratiquement aucun changement. Le potentiel e_i de cette électrode se déplace légèrement vers des valeurs positives quand le courant augmente. Pour une densité du courant de 16 mA/cm² la différence est de

$$e_i - e_o = 0{,}040 \text{ volt},$$

ce qui dans le sens de l'équation électrochimique précédente, correspond à une résistance de $w_{0,5} = 2{,}5$ ohms. L'électrode de bismuth présente un comportement analogue lors de la polarisation anodique jusqu'à la densité du courant de 17 mA/cm² dans une solution 1,0 fois normale d'acide chlorhydrique. Le potentiel e_o étant constant, il s'agit dans ce cas d'une différence $e_i - e_o = 0{,}035$ et d'une résistance $w_{1,0} = 2{,}0$ ohms, si nous prenons en considération la fin de l'intervalle 3-4.

Dans ces deux concentrations d'acide chlorhydrique le courant i varie linéairement avec le temps ou avec la tension de polarisation mise en œuvre.

Le potentiel de l'électrode de bismuth, avant et après la polarisation, rapporté au potentiel de l'électrode au calomel garde une valeur constante. Dans une solution 1,0 fois normale d'acide chlorhydrique, il s'agit d'une valeur de $-0{,}1368$ volt, tandis que dans une solution 0,5 fois normale on a mesuré une valeur de $-0{,}1059$ volt.

La polarisation anodique dans une solution 0,35 fois normale d'acide chlorhydrique, pour une densité de courant 2,3 mA/cm², provoque une passivisation de l'électrode de bismuth. Cette passivisation, qui n'est certainement pas parfaite, se manifeste par une chute subite du courant; modérée partiellement dès le début de la passivisation, elle change de nouveau linéairement avec le temps ou avec la tension de polarisation extérieure mise en œuvre. De plus la passivisation se manifeste par un changement subit du potentiel e_o de 0,13 volt, le potentiel e changeant en même temps de 0,39 volt; ces changements s'effectuent dans le sens des valeurs positives. Dès le début de la polarisation, ces changements se trouvent immédiatement modérés vers des valeurs négatives. Durant la polarisation anodique ultérieure, le potentiel e_o devient stationnaire à 0,050 volt; après interruption de la polarisation anodique il revient, dans l'intervalle 4-5, à la valeur initiale $-0{,}064$ volt, mesurée par les deux galvanomètres sur l'électrode de bismuth avant le commencement de la polarisation dans l'intervalle 2-3. Le potentiel e_i, quand la polarisation anodique fait des progrès, prend des valeurs de plus en plus positives, le potentiel e_o restant constant. Cette différentia-

tion de la différence de potentiel $(e_i - e_o)$ vers la fin de l'intervalle 3-4 donne une valeur de la résistance de $w_{0,35} = 16$ ohms qui est beaucoup plus grande que celle qui a été calculée d'une façon analogue sur l'électrode de bismuth à l'état actif.

On peut provoquer également un état passif sur l'électrode de bismuth dans une solution 0,1 fois normale d'acide chlorhydrique où la polarisation anodique progresse pour une densité de courant 0,65 mA/cm². Il s'agit quantitativement de la même évolution du potentiel et du courant que celle qui a été décrite pour l'électrode dans une solution 0,35 fois normale d'acide chlorhydrique. Outre la différence mentionnée dans la valeur du courant de passivation, nous avons ici encore une différence dans la valeur de résistance $w_{0,1} = 33$ ohms, trouvée immédiatement après interruption de la polarisation anodique, donc à la fin de l'intervalle 3-4. Ce fait démontre qu'il s'agit d'une passivation beaucoup plus prononcée en comparaison avec la passivation que celle que nous avons trouvée dans une solution 0,35 fois normale d'acide chlorhydrique.

Dans une solution 0,35 et 0,1 fois normale d'acide chlorhydrique la passivation des électrodes de bismuth se manifeste par des changements évidents du courant et du potentiel qui dépendent de la formation subite de la courbe de passivation. Des changements de courant et de potentiel beaucoup plus modérés peuvent être observés dans une solution 0,05 fois normale d'acide chlorhydrique. Ces changements exigent un certain temps, bien que qualitativement, en ce qui concerne leur importance — ils concordent avec les changements observés dans les solutions d'acide chlorhydrique plus concentrées. Pour provoquer la passivation de l'électrode de bismuth dans une solution 0,05 fois normale une densité de courant 0,35 mA/cm² suffit. Vers la fin de l'intervalle 3 - 4 il s'agit de la résistance $w_{0,02} = 90$ ohms. Là aussi, après passivation, le potentiel e_o, pour une raison inconnue, se déplace vers des valeurs négatives, tandis que le potentiel e_i lors de la progression de la polarisation prend modérément des valeurs plus positives.

Un courant de densité 0,07 mA/cm² suffit pour provoquer la passivation de l'électrode de bismuth dans une solution 0,01 fois normale d'acide chlorhydrique. Pour la fin de l'intervalle 3 - 4 nous trouvons pour la résistance une valeur $w_{0,01}$, $= 132$ ohms.

Le passage de l'électrode de l'état actif à l'état passif est encore moins net que pour la solution 0,05 et 0,02 fois normale d'acide chlorhydrique.

Comme il ressort des élchimiogrammes correspondants, la passivation des électrodes de bismuth a lieu dans des solutions 0,35-0,01 fois normales d'acide chlorhydrique; le potentiel e_o change alors approximativement de $-0,1$ volt à 0,1 volt. Autrement dit jusqu'au potentiel $(e_o)_{act} = -0,1$ volt il s'agit d'une électrode active, tandis que les électrodes passives présentent un potentiel

$$(e_o)_{pas} = 0,1 \text{ volt}$$

ou des valeurs encore plus positives.

Il faut maintenant expliquer en quoi consiste en réalité la passivation observée des électrodes de bismuth. A l'état actif les électrodes de bismuth donnent lieu dans la plupart des cas à la réaction électrochimique $Bi \rightarrow Bi^{+++} + 3\varepsilon$ pour un potentiel ε_{Bi}, tandis qu'à l'état passif ces mêmes électrodes se manifestent par le potentiel $\dot{\varepsilon}_s$ qui correspond au système redox provoquant, lors de la valeur critique de la polarisation anodique, une courbe de passivisation. En tant que passivation des électrodes de bismuth nous considérons l'échange des réactions électrochimiques $Bi \rightarrow Bi^{+++} + 3\varepsilon$ qui peut assurer l'apport d'électrons indispensable lors de la progression de la polarisation anodique. Il s'agit là d'une autre réaction électrochimique qui sert de base à un potentiel ε_s plus positif et qui rendra possible la naissance du courant électronique exigée par la polarisation anodique accrue.

Lors de la progression de la polarisation anodique, le potentiel peut atteindre après le début de la passivation des valeurs telles que l'oxygène commence à se dégager.

La passivation, c'est-à-dire l'échange des processus anodiques mentionné ci-dessus, a lieu aussiôt que la couche d'oxyde peut se former sur le bismuth, en d'autres termes au moment où la formation de la couche est plus rapide que sa dissolution. Ce processus ne peut avoir naturellement lieu que dans des solutions diluées d'acide chlorhydrique ou dans des solutions plus concentrées, mais pour des densités de courant plus élevées. C'est ce qu'exprime le tableau III, établi au moyen de nos mesures antérieures et de nos nouvelles mesures.

TABLEAU III

Normalité de la solution d'acide chlorhydrique	Densité de courant en mA/cm² pour laquelle a lieu la passivation de l'électrode de 4 cm² de surface
—	—
1,0	non mesuré (Pour 16-20 mA/cm² l'électrode reste encore à l'état actif)
0,5	non mesuré
0,35	2,30
0,20	0,80
0,10	0,65
0,05	0,35
0,02	0,17
0,01	0,07

2. *Électrodes de bismuth dans un milieu alcalin.*

Nous avons limité les recherches portant sur les électrodes de bismuth à des solutions normales où

l'on peut négliger la formation du bismuthate (formation qui, de toute façon, prête à discussion) ou la dissolution de l'oxyde ou de l'hydroxyde de bismuth. Nos propres recherches nous permettent de faire remarquer ([19]) que l'électrode de bismuth se recouvre dans les solutions d'hydroxydes alcalins de couches de couleurs bariolées qui changent d'une façon continue sous l'influence de la polarisation anodique. Il ne s'agit pas de produits de composition spéciale, mais de phénomènes d'interférence dans les couches minces et transparentes d'oxydes. Ce point de vue se trouve confirmé, non seulement par le fait que la coloration des anodes est liée à leur état passif et à l'apparition de couches d'oxydes, mais aussi par la concordance entre l'intervention de la tension de polarisation et l'accroissement des couches anodiques. Outre ces propriétés électrochimiques, il s'agit aussi des propriétés optiques des couches de bismuth qui, portées dans une étuve à vide sur du verre, présentent le même comportement électrochimique que le métal compact. Au moyen de ces couches on peut montrer l'interdépendance entre la couleur observée et l'épaisseur de la couche d'oxyde, déterminée en se basant sur la mesure de la perméabilité à la lumière des couches de bismuth, altérées partiellement par la polarisation anodique.

Concentrons-nous maintenant sur l'analyse de l'élchimiogramme de la figure 4 *a* qui montre le comportement électrochimique de l'électrode de bismuth lors de la polarisation réalisée en passant du domaine anodique au domaine cathodique. Il s'agit des observations suivantes :

1. Dans l'intervalle 1-2 sont marquées les positions zéro ou les positions connues de l'enregistrement du potentiel e_i et e_o, de même que les valeurs du courant *i*, à partir desquelles nous comptons ces grandeurs. Pour l'inscription de la force électromotrice de la pile étudiée nous avons fait usage d'une tension préliminaire de 1 500 volts pour que l'inscription de ses valeurs ou de celles des potentiels aient l'étendue voulue sur le papier d'enregistrement C'est pour cette raison que la position zéro est marquée par la valeur — 1 500 volts.

2. Dans l'intervalle 2-3 se trouve enregistrée l'inscription de la tension d'une pile normale et celle de la différence de potentiel d'un volt que nous devons désigner, en accordance avec l'alinéa précédent, par 0,500 volt.

3. Dans l'intervalle 3-4, apparaît le potentiel de l'électrode de bismuth sans courant, rapporté au potentiel de l'électrode au calomel. Les deux galvanomètres indiquent le même potentiel, à savoir environ — 0,580 ± 0,005 volt.

4. Dans les deux cas précédents on enregistre simultanément la valeur zéro du courant, étant donné qu'aucun courant ne passe par le galvanomètre G*i* lors de l'enregistrement tant de la tension de la pile normale que du potentiel de l'électrode de bismuth.

5. Dans les intervalles 4-5-6-7-8-9 se trouvent enregistrés les potentiels e_o et e_i ainsi que le courant *i* passant par l'électrode de bismuth lors de sa polarisation par la tension externe variable. L'intervalle

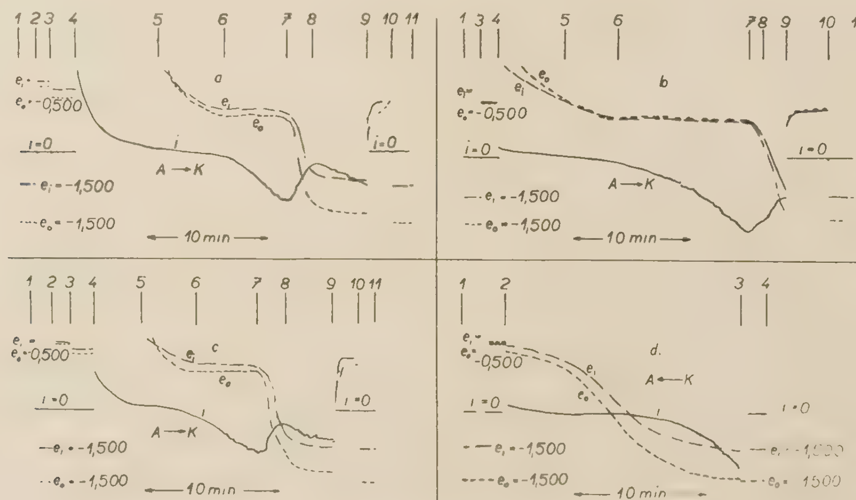


Fig. 4. — Elchiomigrammes/Bi dans un milieu basique.

4-5-6 a trait à la polarisation anodique avec un dégagement moindre d'oxygène. Aussi le courant i décroît-il jusqu'à une valeur infiniment petite aussitôt que le dégagement de l'oxygène à l'état gazeux cesse et que les potentiels de l'électrode de bismuth s'adaptent à l'exigence d'une polarisation anodique en progression. Ce processus continue jusqu'au moment où le potentiel du système redox formé par le bismuth ou ses dérivés est atteint. Ce système redox, pour des conditions données, permet de fournir des atomes d'oxygène à la réaction :



$$O + H_2O + 2\varepsilon \rightarrow 2\,OH^-,$$

correspondant à la polarisation cathodique et qui permet lors de la tension cathodique externe l'accroissement du courant passant par l'électrode à bismuth polarisée. C'est ce que montre l'intervalle 6-7. Les deux potentiels se maintiennent à une valeur constante, à savoir le potentiel e_i à une valeur de — 0,730 volt environ, le potentiel e_o par contre à une valeur de — 0,712 volt environ. Dans l'intervalle 7-8 ont lieu des changements subits des deux potentiels dans le sens des valeurs négatives. La figure montre ces changements jusqu'au dégagement de l'hydrogène qui a lieu pour un potentiel de — 1,45 volts environ ou lors d'une polarisation cathodique progressive pour des potentiels encore plus négatifs.

Les changements de potentiel sont accompagnés par des changements des valeurs du courant. Pour interpréter ces changements, l'électrode de bismuth faisant l'objet des mesures est couplée lors de la polarisation avec une grande électrode à platine platinée dont le potentiel peut être considérée comme constant pour des courants de polarisation modérés. L'abaissement du courant dans l'intervalle 7-8 peut être expliqué de la même façon que nous l'avons montré au début de ce chapitre. Il s'agit de l'abaissement jusqu'à une certaine valeur pour laquelle dans l'intervalle 8-9 a lieu un accroissement du courant dans le sens de la réaction :



$$2H_2O + 2\varepsilon \rightarrow H_2 + 2\,OH^-.$$

Après interruption du courant de polarisation vers la fin de l'intervalle 8-9 le dégagement d'hydrogène cesse et les potentiels e_i et e_o acquièrent à nouveau dans l'intervalle 9-10 les valeurs de l'électrode sans courant. Dans l'intervalle 10-11 sont notées les positions zéro où les valeurs du potentiel correspondantes ainsi que la valeur zéro du courant.

Les changements du courant et du potentiel décrits ci-dessus et enregistrés dans l'élchimiogramme de la figure 4 *a*, peuvent être reproduits sans difficulté pour une électrode de bismuth quelconque. Il n'y a de différences que pour les électrodes traitées de différentes façons avant l'expérience. Les électrodes recouvertes d'une couche d'oxyde plus importante gardent plus longtemps lors de la polarisation la valeur du potentiel correspondant au système redox considéré ci-dessus. Aussi leur passivisation exige-t-elle un courant plus grand que pour les électrodes ayant une couche d'oxyde moins importante. C'est ce que montre par exemple l'elchimiogramme de la figure 4 *b*, dont la description peut être complétée comme suit :

L'intervalle 1-2 enregistre les positions zéro, l'intervalle 3-4 les potentiels sans courant, l'intervalle 4-5-6-7 la polarisation jusqu'à la passivisation, l'intervalle 8 — 9 les changements survenus lors de la passivisation, l'intervalle 9-10 le potentiel de l'électrode lors de l'interruption du courant et l'intervalle 10-11 les positions zéro des deux potentiels et des potentiels et du courant, L'élchimiogramme de la figure 4 *c* a la même importance que l'élchimiogramme de la figure 4 *a*, *b*. Il revient sur l'évolution de la polarisation du domaine anodique dans le domaine cathodique. Nous le complétons par l'élchimiogramme de la figure 4 *d*, ayant trait à la polarisation du domaine cathodique dans le domaine anodique. Les sens des enregistrements sont donc indiqués par A → K et K → A. Il est évident à première vue que l'évolution de la passivisation de l'électrode à bismuth ne coïncide pas avec celle de l'activisation, c'est-à-dire de son passage du potentiel pour lequel se dégage l'hydrogène au potentiel que nous attribuons au système redox, formé par les oxydes sur l'électrode de bismuth.

A propos de l'élchimiogramme de la figure 4 *d* il faut faire les remarques suivantes : dans l'intervalle 1-2 sont enregistrées les inscriptions zéro ou les inscriptions connues, dans l'intervalle 2-3, inscrit dans le sens 3 → 2, il s'agit d'une polarisation cathodique décroissante qui passe d'une façon continue, après suppression du dégagement d'hydrogène, à une polarisation anodique croissante. Tant que l'hydrogène se dégage, le courant a une valeur correspondante qui tombe pratiquement à zéro quand les deux potentiels s'adaptent à la valeur du potentiel attribué au systéme redox. Après avoir atteint ce potentiel, le courant augmente de nouveau, montrant de la sorte que le système est capable de réaction anodique.

L'interprétation de la différenciation de l'inscription de la polarisation selon son sens doit être recherchée dans la passivisation de la couche, soit durant son apparition, soit durant sa disparition, c'est-à-dire dans les valeurs de son potentiel. Il s'agit d'une couche formée de substances difficilement solubles, dont la formation peut se heurter à des obstacles. Il en sera ainsi à coup sûr si le sens de la polarisation est A → K; nous observons alors un accroissement subit et forcé de la couche et un dégagement d'hydrogène qui causent un abaissement subit de la valeur du poten-

tiel total. Dans le sens inverse il s'agit plutôt d'un changement continu de potentiel ε_s sur la couche de passivisation sans que la couche soit essentiellement endommagée par son influence dans l'intervalle correspondant de la polarisation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. Čupr. — *Publ. Fac. Sci. Université Masaryk*, Brno 1947, N° 296.

(2) E. Biilmann. — *Bull. Soc. chim.*, 1927, **41**, 243.

(3) V. Čupr. — *Ztschr. anorgan. u. allgem. Chemie*, 1929, **198**, 310; *Ibid.*, 1931, **198**, 363; *Publ. Fac. Sci. Université Masaryk*, 1931, n° 134; *Journ. de Chimie physique*, 1934, **31**, 326.

(4) V. Čupr. — *Publ. Fac. Sci. Université Masaryk*, 1953, n° 349 E 6, 1955, n° 363 E 10; *Korrosion und Metallschutz*, 1941, **17**, 98.

(5) V. Čupr. — *Publ. Fac. Sci. Université Masaryk*, 1955, n° 366, 1956, n° 380 E 15.

(6) V. Čupr. — *Publ. Fac. Sci. Université Masaryk*, 1956, n° 373.

(7) M. Straumanis. — *Korrosion und Metallschutz*, 1942, **18**, 271.

(8) V. Čupr. — *Z. Electrokhem.*, 1939, **45**, 297; *Korrosion und Metallschutz*, 1939, **15**, 241; *Ibid.*, 1942, 18, 15.

(9) A. Thil. — *Z. Electrokhem.*, 1927, 33, 370.

(10) W. J. Müller. — *Z. Elektrochem.*, 1936, **42**, 792, 830; *Korrosion und Metallschutz*, 1939, 15, 1; *Ibid.*, 1940, **16**, 1.

(11) V. Čupr. — *Korrosion und Metallschutz*, 1939, **15**, 256; *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk*, 1954, n° 358; *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 297.

(12) V. Čupr. — *Acta Academiae čechoslovenicae basis brunensis*, 1956, XXVIII, p. 41.

(13) V. Čupr. — *Publ. Fac. Sci. Université Masaryk*, 1947, n° 296.

(14) V. Čupr. — *Korrosion und Metallschutz*, 1942, **18**, 259.

(15) K. Schwabe. — *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 125; *Ibid.*, 1951, **55**, 441.

(16) D. N. Mekta et S. K. Kulkarni-Jaktar. — *J. Indian Inst. Sci.*, 1931, Ser A **18**, 55.

(17) H.. O Dickinson et N. Rudge, 1949. — *J.C.C.I.*, 1949, **68**, 101.

(18) E. Müller et K. Schwabe. — *Z. Elektrochem.*, 1931, **37**, 185.

Müller et V. Čupr. — *Z. Elektrochem.*, 1937, **43**, 42.

(19) V. Čupr et E. Dvorakova. — *Chemické listy*, 1956, **50**, 1942.

N° 85. — FACTEUR DE RÉFLEXION DIFFUSE DES SUSPENSIONS DE PARTICULES COLORÉES

par A. DOGNON et P. SUQUET.

(*Manuscrit recu le* 12.7.57.)

SOMMAIRE

Nous étudions, au double point de vue expérimental et théorique, le facteur de réflexion diffuse de milieux troubles, constitués par de grosses particules, douées d'absorption sélective, en suspension dans un liquide transparent.

I. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

A. — Le montage.

Notre dispositif d'expérience est très schématiquement le suivant.

a) *Suspension*: La suspension à examiner se trouve dans une cuve de plexiglas de 6 mm d'épaisseur utile et de 5 mm d'épaisseur de parois. La concentration *c* est évaluée en rapport du volume particulaire au volume total.

Le volume particulaire est évalué par centrifugation de la suspension à 8 500 tours minutes pendant 5 minutes.

Les particules sont des hématies humaines lavées obtenues par centrifugations successives dans une solution aqueuse de ClNa à 9 0/00 et vérification de l'absence d'hémolyse.

Pour obtenir une absorption sélective particulaire rigoureusement constante d'une concentration à l'autre on prend la précaution d'oxygénéer totalement l'hémoglobine de la suspension étalée en couche mince par chauffage au bain-marie à 40°, au contact de l'air, pendant 3 minutes.

La négligence de ce facteur a, en effet conduit à des résultats erronés (1) du fait que le taux de HbO_2 du globule varie avec la dilution en cas d'oxygénation initiale partielle.

b) *Source.*

Nous utilisons, comme lumière incidente une radiation monochromatique (en général la radiation $\lambda = 6\,400$ Å correspondant au maximum de transmission).

La constance du flux incident est assurée par une stabilisatrice de tension intermédiaire entre le secteur 110 V et le primaire du transformateur d'alimentation de la lampe du monochromateur.

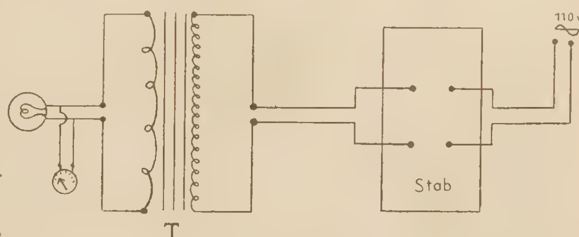


Fig. 1.

Le contrôle de la stabilisation est assuré par un voltmètre, branché en dérivation aux bornes de la lampe.

On a pris soin, avant chaque série de mesures, d'attendre que la lampe ait atteint son fonctionnement de régime.

c) *Dispositif de mesure.*

La mesure du flux total diffusé en arrière, sans considération de répartition spatiale, est assuré par une cellule A_1 à couche d'arrêt percée en son

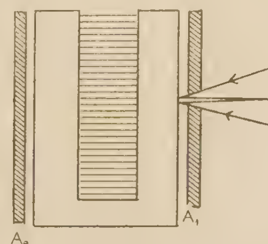


Fig. 2.

centre d'une fente permettant le passage du flux

incident. L'aire de la fente est considérée comme négligeable devant l'aire totale de la cellule.

L'intégration est obtenue en plaçant la cellule au contact même de la paroi de la cuve ce dispositif permet, en outre d'éliminer le faisceau spéculaire dû à la réflexion sur la face externe de la paroi de la cuve. Les flux sont évalués en déviations galvanométriques. L'absence de flux transmis ou sa mesure éventuelle est assurée par une seconde cellule A_2 identique placée au contact de la face de sortie.

B. — Résultats expérimentaux.

a) Rôle de la concentration.

Nous avons, dans ces conditions obtenu par exemple, pour l'une de nos séries d'expériences les résultats suivants relatifs à une suspension d'hématies.

TABLEAU I

c	Φ_0	Φ_r	Φ_t	$\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$
—	—	—	-	—
1,7/5	300	88	0	88/300
1,7/6	300	88	0	88/300
1,7/7	300	88	0	88/300
1,7/8	300	87,5	0	87,5/300
1,7/10	300	88	0	88/300
1,7/15	300	86,5	3	86,5/300

Le flux incident Φ_0 est évalué en plaçant, dans la cuve, avant d'introduire la suspension, un réflecteur métallique.

$\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ reste constant pour les concentrations comprises entre 17/50e et 17/150e pour lesquelles $\Phi_t \equiv 0$ dans nos conditions expérimentales. Nous pouvons en conclure que : *Pour une épaisseur suffisante du milieu trouble le rapport* $\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ *est indépendant de la concentration.*

b) Rôle de l'épaisseur.

D'autres auteurs ont constaté ([1 bis]) que : *à concentration fixe* $\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ *est constant pour toute épaisseur, à partir d'une épaisseur minimum.* En résumé le rapport $\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ du flux rétrodiffusé au flux incident est indépendant à la fois de la concentration et de l'épaisseur du milieu trouble pourvu que cette concentration et cette épaisseur soient suffisantes pour que le flux transmis puisse être considéré comme nul.

Par contre le facteur de réflexion diffuse est modifié par :

— une variation du coefficient d'absorption du pigment particulaire

- l'agrégation des particules.

c) Rôle du coefficient d'absorption particulaire :

Ce coefficient peut varier — soit par variation de la longueur d'onde de la radiation monochromatique incidente — soit par transformation chimique du pigment.

α) *Variation de λ :* Le tableau II résume l'une de nos séries d'expériences relatives à une suspension d'hématies lavées totalement oxygénées (Φ_0 est ramené à valeur constante pour chacune des radiations).

TABLEAU II

λ en mμ	Φ_0	Φ_r	$\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$
—	—	—	—
599	348	12,5	0,0356
609	348	33	0,0948
623	348	61	0,175
640	348	86	0,247
660	348	106	0,30
690	348	117	0,33

$\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ est d'autant plus faible que le coefficient. d'absorption est plus élevé.

β) *Modification de l'état chimique du pigment.*

L'hémoglobine des hématies existe sous les deux formes réduite et oxygénée en proportions variables selon les conditions imposées au globule par le milieu.

Le tableau III résume les variations du pouvoir réflecteur de la suspension avec le taux d'oxygénation pour la radiation λ = 6 400 Å.

TABLEAU III

	Φ_r	$\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$
	—	—
Hématies brutes	230	0,262
Oxygénation totale	300	0,340
Réduction totale	192	0,218

d) Rôle de l'agrégation des particules.

Notre matériel expérimental se prête particulièrement bien à l'étude de ce facteur. En effet, les suspensions d'hématies lavées sont isodispersées, c'est-à-dire que les globules sont isolés les uns des autres. Au contraire, dans le sang, ces globules sont groupés en paquets que l'on compare, classiquement, à des rouleaux de pièces de monnaie. Enfin il est possible de créer artificiellement une agrégation dans une suspension isodispersée par adjonction de très petites quantités de solution macromoléculaire (gomme arabique, polyvinylpyrolidone).

La figure 3 montre l'influence de cette agrégation sur le facteur de réflexion diffuse pour diverses longueurs d'onde.

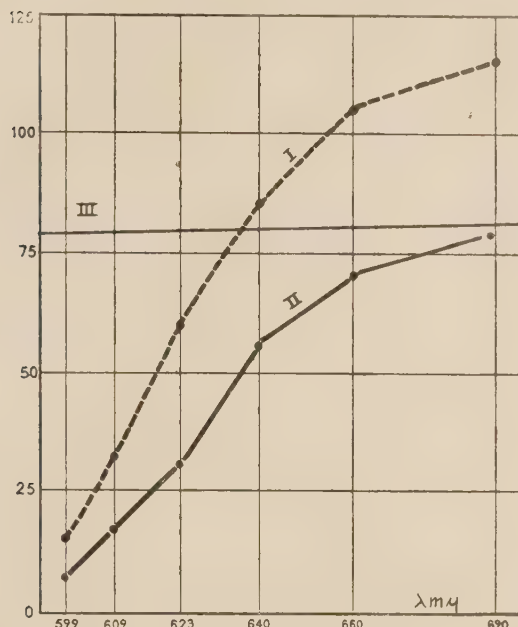


Fig. 3. — Flux réfléchi par le sang et par une suspension isoconcentrée de globules rouges en solution de BINGER.

I. Suspension.
II. Sang.
III. Réflecteur standard ramené à valeur constante 1/4.

II. — Interprétation théorique.

Nous avons cherché à interpréter ces phénomènes dans le cadre de la théorie SCHUSTER. En effet la théorie générale de la diffusion de la lumière par les milieux troubles fait encore défaut et le mécanisme d'interaction lumière-particules dépend largement de leurs dimensions relativement à la longueur d'onde.

SCHUSTER (2) a proposé en 1905 une théorie formelle, indépendante de ces mécanismes et qui permet d'évaluer le rapport du flux incident Φ_0 au flux transmis Φ_l en fonction de l'épaisseur l du milieu trouble et de ses coefficients μ d'absorption sélective et k de diffusion.

Il est nécessaire, avant toute chose, de bien préciser la signification de ces coefficients.

a) Coefficient d'absorption μ.

Homogène à l'intérieur de la particule la répartition du pigment absorbant est hétérogène dans un élément de volume du milieu trouble contenant un grand nombre de particules. Si nous désignons par k le coefficient d'absorption intraparticulaire, pour une longueur d'onde particulière, μ est par définition égal à

$$\mu = k \frac{\text{volume particulaire}}{\text{volume total}}$$

C'est donc le coefficient d'absorption qui caractériserait un milieu limpide contenant la même masse du pigment par unité de volume mais dans lequel ce pigment serait réparti de façon *homogène* (à concentration uniforme).

b) Coefficient de diffusion k'.

C'est le coefficient d'absorption apparente que présenterait un milieu diffusant constitué de particules identiques à celles du milieu réel mais dépourvues de pigment (*)

Nous reviendrons sur ces définitions à propos de notre matériel d'expérience.

A. — Théorie de Schuster.

Considérons une couche élémentaire d'épaisseur dx du milieu trouble.

Soit A le flux parfaitement diffusé tombant sur cette couche de droite à gauche et B le flux tombant de gauche à droite, on peut, sous la seule hypothèse qu'en raison des diffusions multiples le flux diffusé par chaque élément de volume est symétrique par rapport au plan de la couche, écrire :

$$(1)\quad \frac{dA}{dx} = -\mu A + \frac{1}{2} k' (B - A)$$

$$+\frac{dB}{dx} = +\mu B + \frac{1}{2} k' (B - A)$$

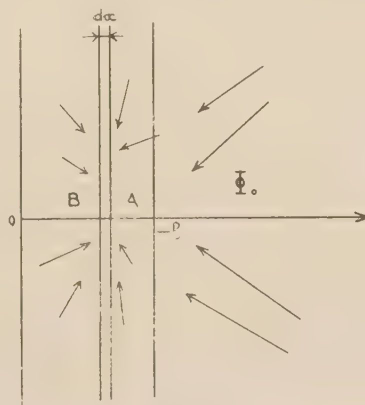


Fig. 1.

(*) k' correspond à l'énergie restant dans l'onde incidente à distance infinie derrière la particule (Kastler : Diffusion de la lumière par les milieux troubles p. 55 (Hermann 1952).

D'où nous tirons

$$(2) \qquad \frac{d(A+B)}{dx} = (\mu + k')(B - A)$$

$$(3) \qquad \frac{d(A-B)}{dx} = -k'(A+B)$$

Soit par différenciation

$$\frac{d^2(A+B)}{dx^2} = \mu(\mu + k')(A+B)$$

Soit par intégration

$$(4) \quad A + B = K_1 e^{(\mu+k')\sqrt{\mu/(\mu+k')}\,x} + K_2 e^{-(\mu+k')\sqrt{\mu/(\mu+k')}\,x}$$

où K_1 et K_2 sont des constantes arbitraires.
La dérivée de A + B se calcule immédiatement

$$(5) \quad \frac{d(A+B)}{dx} = (\mu + k')\sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}\left(K_1 e^{(\mu+k')\sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}\,x} - K_2 e^{-(\mu+k')\sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}\,x}\right)$$

Soit en reportant dans (2)

$$(6) \quad B - A = \sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}\left[K_1 e^{(\mu+k')\sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}\,x} - K_2 e^{-(\mu+k')\sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}\,x}\right]$$

posons

$$\sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}} = a.$$

On obtient à partir de (4) et (5) A et B séparément

$$2A = (1-a)K_1 e^{(\mu+k')ax} + (1+a)\,e^{-(\mu+k')ax}$$
$$2B = (1+a)K_1 e^{(\mu+k')ax} + (1-a)\,e^{-(\mu+k')ax}$$

Schuster prend, comme conditions aux limites

$$B = 0 \qquad \text{pour } x = 0$$
$$A = \Phi_0 \qquad \text{pour } x = -l$$

Ce qui fixe les constantes d'intégration

$$K_1 = \frac{-2(1-a)\Phi_0}{(1+a)^2 e^{(\mu+k')ax} - (1-a)^2 e^{-(\mu+k')ax}}$$

$$K_2 = \frac{2(1+a)\Phi_0}{(1+a)^2 e^{(\mu+k')ax} - (1-a)^2 e^{-(\mu+k')ax}}$$

Pour $x = 0$ $A = \Phi_t$, on a donc, en définitive

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_t} = \mathrm{Ch}\, l\sqrt{\mu(\mu+k')} + \frac{2\mu + k'}{2\sqrt{\mu(\mu+k')}}\,\mathrm{Sh}\, l\sqrt{\mu(\mu+k')}$$

Lorsque $\mu = 0$ on obtient la relation établie par Langevin :

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_t} = 1 + k'\frac{l}{2}$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement par plusieurs auteurs :

— A. Dognon [3] sur des films d'oxyde de titane.

— Fromageot [4] sur des suspensions de sulfate de baryum.

— Moura Gonçalves [5] sur des suspensions de résine et de levures.

— Wurmser [6].

Ce dernier auteur a proposé une méthode permettant de déduire, par deux lectures photométriques le coefficient μ du pigment tissulaire ou d'une suspension colloïdale, de la relation générale de Schuster [7, 8].

B. — Extension de la théorie de Schuster au flux rétrodiffusé.

En fait le raisonnement que nous venons d'exposer est une version simplifiée de la théorie de Schuster. Le travail original basé sur des considérations thermodynamiques avait pour objet un problème d'Astrophysique et tenait compte de l'élévation de température du milieu du fait de l'absorption vraie. Le but de l'auteur ne lui a fait envisager que le flux transmis, pour des raisons évidentes.

Nous avons étendu sa théorie au flux diffusé en arrière.

On a vu que :

$$2B = (1+a)K_1 e^{(\mu+k')ax} + (1-a)K_2 e^{-(\mu+k')ax}$$

Soit en prenant les mêmes conditions aux limites et en posant $[B]_{x=-l} = \Phi_r$

$$\Phi_r = \frac{(1-a^2)\,\Phi_0\left[e^{-(\mu+k')al} - e^{(\mu+k')al}\right]}{(1+a)^2 e^{(\mu+k')al} - (1-a)^2 e^{-(\mu+k')al}}$$

Et en tenant compte de ce que $a = \sqrt{\frac{\mu}{\mu+k'}}$

$$\Phi_r = \frac{-\frac{1}{2}\Phi_0 \frac{k'}{\sqrt{\mu(\mu+k')}}\,\mathrm{Sh}\, l\sqrt{\mu(\mu+k')}}{\frac{2\mu+k'}{2\sqrt{\mu(\mu+k')}}\,\mathrm{Sh}\, l\sqrt{\mu(\mu+k')} + \mathrm{Ch}\, l\sqrt{\mu(\mu+k')}}$$

On en déduit pour les suspensions blanches c'est-à-dire lorsque $\mu = 0$.

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{1/2\, k'l}{1 + 1/2\, k'l}$$

C'est bien le complément à l'unité du flux transmis selon la relation de Langevin :

$$\frac{\Phi_t}{\Phi_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}k'l}$$

Cette relation permet, aussi, de connaître le rapport des flux arrière-avant dans le cas général.

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_t} = -\frac{1}{2}\frac{k'}{\sqrt{\mu(\mu+\mu')}}\,\mathrm{Sh}\,l\sqrt{\mu(\mu+k')}$$

Ce qui confirme cette notion intuitive selon laquelle, la rapport du flux Φ_r diffusé en arrière, au flux Φ_t transmis par le milieu trouble, même doué d'absorption vraie, est indépendant du flux initial.

C. — Roles de la concentration en particules et de l'épaisseur géométrique de la suspension.

a) Indépendance vis-à-vis de l'épaisseur.

Nous avons établi que

$$\left|\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right| = \frac{1}{2}\,\frac{\dfrac{k'}{\sqrt{\mu(\mu+k')}}\,\mathrm{Sh}\,l\sqrt{\mu(\mu+k')}}{\dfrac{2\mu+k'}{2\sqrt{\mu(\mu+k')}}\,\mathrm{Sh}\,l\sqrt{\mu(\mu+k')}+\mathrm{Ch}\,l\sqrt{\mu(\mu+k')}}$$

Cette formule permet de comprendre pourquoi $\dfrac{\Phi_r}{\Phi_0}$ est indépendant de l'épaisseur à partir d'une épaisseur l_0.

En effet, pour α assez grand

$$\mathrm{sh}\,\alpha = \mathrm{ch}\,\alpha.$$

L'identité est vérifiée à 5/1000e près pour $\alpha = 4{,}2$ et à 3/1000e près pour $\alpha = 6$.

On peut donc écrire, dans ces conditions :

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{\dfrac{1}{2}\dfrac{k'}{\sqrt{\mu(\mu+k')}}}{\dfrac{2\mu+k'}{2\sqrt{\mu(\mu+k')}}+1}$$

Soit toutes réductions faites :

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{k'}{2\mu+k'+2\sqrt{\mu(\mu+k')}}$$

Expression dans laquelle l ne figure plus.

B) Indépendance vis-à-vis de la concentration.

Pour les particules dont les dimensions géométriques sont grandes par rapport à λ ont peut distinguer trois processus classiques de diffusion ([9]).

— La diffraction par les bords de la particule.

— La réflexion sur sa surface.

— La réfraction à travers son volume.

Le théorème de Babinet permet de négliger le facteur diffraction puisque pour les épaisseurs de cuve utilisées les contours apparents particulaires se chevauchent largement.

Considérons alors un élément de volume dV, pris dans la tranche d'épaisseur dx, dont les faces sont parallèles aux faces de la cuve, et de section unité.

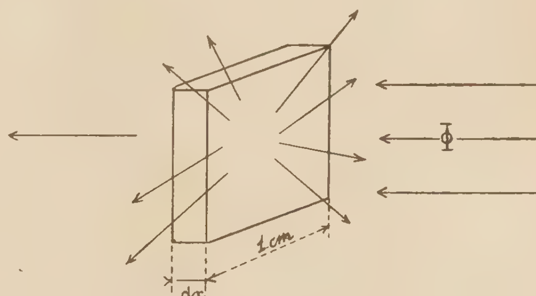


Fig. 5.

Si N est le nombre d'hématies par unité de volume l'élément dV en contient $N.\,dx$.

Supposons, d'abord cet élément soumis à un flux Φ_0 de rayons lumineux parallèles et normaux à la face d'entrée.

Si nous désignons par $\bar{\sigma}_i$ la section apparente moyenne d'une hématie, la section efficace σ de l'ensemble des hématies de dV sera évidemment $\bar{\sigma} = N dx \bar{\sigma}_i$. Or le flux diffusé Φ_r (réfléchi à la surface des hématies ou réfracté dans leur volume) est évidemment proportionnel au flux intercepté et donc à $\bar{\sigma}$..

$$\Phi_r = R'\Phi_0 N\bar{\sigma}_i dx.$$

On peut donc écrire

$$k' = R'N\bar{\sigma}_i.$$

Si maintenant nous considérons un flux Φ_0 incident parfaitement diffusé, le raisonnement est toujours valable mais ce n'est plus l'aire apparente qui intervient mais l'aire effective σ_i et nous pouvons écrire dans ces conditions :

$$k' = RN\sigma_i.$$

Enfin μ est, pour une longueur d'onde donnée proportionnel à la masse de matière absorbante présente dans l'unité du volume du milieu diffusant. C'est, comme nous l'avons dit, le produit du coefficient d'absorption k du milieu intraparticulaire par le rapport du volume particulaire V_G au volume total V_T.

$$\mu = k\frac{V_G}{V_T}$$

Si donc nous désignons par v_i le volume d'une hématie

$$\mu = kNv_i.$$

De sorte que

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{NR\sigma_i}{2kNv_i + NR\sigma_i + 2N\sqrt{kv_i(kv_i + R\sigma_i)}}$$

Il devient évident que $\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ est indépendant de N, en effet

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{R\sigma_i}{2kv_i + R\sigma_i + 2\sqrt{kv_i(kv_i + R\sigma_i)}} \quad \text{c.q.f.d.}$$

D. — Rôles du cœfficient d'absorption et de l'agrégation particulaire.

Cette théorie permet aussi de rendre compte des variations du pouvoir réflecteur constatées expérimentalement.

a) Variations avec le coefficient d'absorption.

Reprenons l'expression

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{k'}{2\mu + k' + 2\sqrt{\mu(\mu + k')}}$$

$$\lim_{\mu \to 0} \frac{\Phi_r}{\Phi_0} = 1$$

$$\lim_{\mu \to 0} \frac{\Phi_r}{\Phi_0} = 0$$

Calculons la dérivée par rapport à μ

$$\frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{d\mu} = -\frac{2k'\sqrt{\mu(\mu + k')} + 2\mu + k'}{[2\mu + k' + 2\sqrt{\mu(\mu + k')}]^2\sqrt{\mu(\mu + k')}}$$

Les expressions figurant au numérateur et au dénominateur étant, par définition, positives

$$\frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{d\mu} < 0 \quad \text{pour} \quad 0 < \mu < +\infty$$

D'autre part

$$\lim_{\to 0} \frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{d\mu} = -\infty$$

$$\lim_{\mu \to +\infty} \frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{d\mu} = 0$$

On en déduit le tableau de variations

μ	0		$+\infty$
$\frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{d\mu}$	$-\infty$	—	0
$\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$	1	↘	0

et l'allure de la courbe représentative

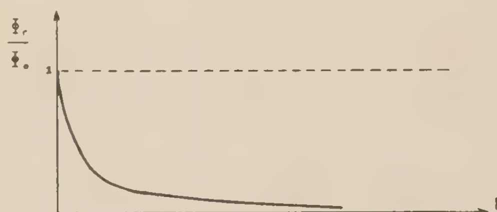


Fig. 6.

b) Variations avec le coefficient d'absorption.

On peut de même étudier la variation de $\frac{\Phi_r}{\Phi_0}$ en fonction de $R\sigma$

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_0} = \frac{R\sigma}{2\mu + R\sigma + 2\sqrt{\mu(\mu + R\sigma)}}$$

$$\lim_{R\sigma \to 0} \frac{\Phi_r}{\Phi_0} = 0$$

$$\lim_{R\sigma \to \infty} \frac{\Phi_r}{\Phi_0} = 0$$

La dérivée.

$$\frac{d\frac{\Phi_r}{\Phi_0}}{d(R\sigma)} = \frac{2\mu\sqrt{\mu(\mu + R\sigma)} + 2\mu^2 + \mu R\sigma}{[2\mu + R\sigma + 2\sqrt{\mu(\mu + R\sigma)}]^2\sqrt{\mu(\mu + R\sigma)}}$$

Pour les mêmes raisons cette dérivée est constamment positive et

$$\lim_{R\sigma \to \infty} \frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{dR\sigma} = 0$$

$$\lim_{R\sigma \to 0} \frac{d\left(\frac{\Phi_r}{\Phi_0}\right)}{d(R\sigma)} = \frac{1}{4\mu}$$

D'où la courbe

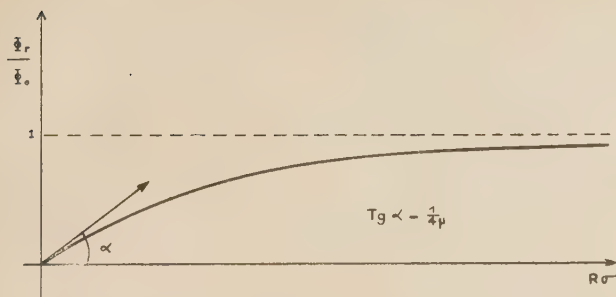


Fig. 7.

Il est facile de tirer R

$$R\sigma = 4kNv_l \cdot \frac{\frac{\Phi_r}{\Phi_o}}{1 - \left(\frac{\Phi_r}{\Phi_o}\right)^2}$$

On en déduit si σ' désigne l'aire des agrégats

$$\frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{\Phi_r'}{\Phi_r} \cdot \left[\frac{\Phi_o - \Phi_r}{\Phi_o - \Phi_r'}\right]^2$$

(Φ_r' désignant le flux rétrodiffusé après agrégation).

Relation indépendante du coefficient d'absorption intra-particulaire et que vérifie bien l'expérience :

TABLEAU IV

λ	Φ_0	Φ_2	Φ'_r	$\frac{\sigma'}{\sigma}$
—	—	—	—	—
620 mμ	1 022	370	200	0,339
640 mμ	780	335	193	0,330
660 mμ	190	86	49,6	0,315

Ces résultats concernent des hématies totalement oxygénées. Dans l'intervalle spectral

$$660 \text{ m}\mu \rightarrow 620 \text{ m}\mu$$

le coefficient d'absorption de HbO_2 varie du simple au quintuple.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Manzini. — *Archives de Phys. Biol.* IX, 1932, 97.

(1 *bis*) Zijlstra. — *Fundamentals and applications of Clinical oxymétrie* Von Gorcum, Assen, Netherlands.

(2) Schuster. — *Radiation through a foggy atmosphere, Astrophysical Journal*, janvier 1905.

(3) A. Dognon. — *Sc. et Industrie Photographiques*, 1945, **16**, 193.

(4) P. Chain, Saïas et Cl. Fromageot. — *Bull. Soc. Chim, biol.*, 1942, **24**, 1259.

(5) Moura Gonçalves. — *Thèse Fac. Med.*, Rio de Janeiro, 1942.

(6) Wurmser. — *J. de Physique*, 1926, 7, 33.

(7) Wurmser. — *Rev. Brazil Biol.*, 1941, 1, 325.

(8) Wurmser. — Commémoratif Victor Henri 1948; **246**. Desoer Liège.

(9) A. Kastler. — *Diffusion de la lumière par les milieux troubles.* Herman, 1952, page. 54.

N° 86. — ÉTUDE THÉORIQUE DE QUELQUES HYDROCARBURES POLYBENZENIQUES PAR LA MÉTHODE DE L'ÉLECTRODE LIBRE

par J. I. FERNÁNDEZ-ALONSO, J. MIRA et J. L. OLIETE

(Laboratoire de Chimie Physique, Instituto « A. *de* G. ROCASOLANO ». *Université de Valencia, Espagne.)*

(Manuscrit reçu le 19.6.57.*)*

SOMMAIRE

Nous avons appliqué la méthode de l'électron libre (FE MO) au calcul des diagrammes moléculaires des 1,2-benzanthracène, chrysène, 1,2,5,6-dibenzanthracène, 1,2,7,8-dibenzanthracène, 1,2-benzopyrène, pentaphène, 3,4,8,9-dibenzopyzène et anthanthrène. On observe que, sauf très rares exceptions, les méthodes FE MO et LCAO assignent la réactivité maxima aux mêmes positions et liaisons. On peut établir une variation parallèle entre certains indexes complexes statiques, calculés par les méthodes FE MO et LCAO, employés pour caractériser les réactivités des régions K et L. On a calculé les distances interatomiques et les énergies de délocalisation, et les fréquences pour les transitions $N \rightarrow V_1$.

Ces années dernières, la méthode de l'électron libre (FE MO) a connu un grand développement, et on la considère comme une des meilleures méthodes applicables à l'étude des molécules organiques conjuguées ([1]). Pour cette raison nous avons pensé

TABLEAU I

Fonctions d'onde π électroniques : cos $\varkappa_i$ (*).

Molécule	Orbital et symétrie	cos $\varkappa_i$	Orbital et symétrie	cos $\varkappa_i$	Orbital et symétrie	cos $\varkappa_i$
1,2-BA	1	1,0	4	0,6565	7	0,4200
	2	0,9412	5	0,5643	8	0,3145
	3	0,7949	6	0,5	9	0,2137
Chrysène	1 So	1,0	4 Ao	0,8660	7 So	0,5555
C2*h*	2 Ao	0,9844	5 Ao	0,8414	8 So	0,3227
	3 Ao	0,9248	6 So	0,7818	9 So	0,2382
1,2,5,6-DBA	1 So	1,0	5 So	0,6380	9 So	0,3698
C2*h*	2 Ao	0,9608	6 Ao	0,5806	10 Ao	0,2859
	3 So	0,8465	7 Ao	0,5	11 Ao	0,2166
	4 Ao	0,7549	8 So	0,4444		
1,2,7,8-DBA	1 Sx	1,0	5 Sx	0,6625	9 Ax	0,4
C2*v*	2 Ax	0,9606	6 Ax	0,5430	10 Ax	0,2693
	3 Sx	0,8500	7 Sx	0,5331	11 Sx	0,2238
	4 Ax	0,7415	8 Sx	0,4135		
1,2-BP	1 Sx	1,0	5 Sx	0,5892	8 Sx	0,3937
C2*v*	2 Sx	0,9088	6 Ax	0,5511	9 Ax	0,3030
	3 Ax	0,8695	7 Ax	0,4352	10 Sx	0,2246
	4 Sx	0,7090				
Pentaphène	1 Sx	1,0	5 Sx	0,6553	9 Ax	0,3919
C 2*v*	2 Ax	0,9614	6 Ax	0,5716	10 Ax	0,2404
	3 Sx	0,8648	7 Sx	0,5449	11 Sx	0,2061
	4 Ax	0,6942	8 Sx	0,4217		
3,4,8,9-DBP	1 So	1,0	5 Ao	0,6699	9 So	0,4153
C2*h*	2 Ao	0,9529	6 So	0,5961	10 So	0,3537
	3 So	0,8647	7 Ao	0,5048	11 Ao	0,3231
	4 Ao	0,7930	8 So	0,4842	12 Ao	0,1379
Anthanthrène	1 So	1,0	5 So	0,6577	9 So	0,3405
C2*h*	2 Ao	0,9245	6 Ao	0,5393	10 Ao	0,3202
	3 Ao	0,8252	7 So	0,4780	11 So	0,1368
	4 So	0,7652	8 Ao	0,4356		

(*) Sous chaque molécule on indique (quand elle existe, sa symétrie. Les orbitals du type So et Ao sont : a_u et b_g : les Sx te Ax, b_1 et a_2, respectivement, d'accord avec la nomenclature conventionnelle de la théorie de groupes.

qu'il serait intéressant d'étendre son application a une série d'hydrocarbures polybenzéniques.

La méthode de calcul, que nous avons suivie, est celle développée par RUEDENBERG et SCHERR [2] et les molécules étudiés sont les 1,2-benzanthracène (1,2-BA), chrysène, 1, 2,5,6-dibenzanthracène (1,2,5,6-DBA), 1,2,7,8-dibenzanthracène (1,2,7,8-DBA), 1,2-benzopyrène (1,2-BP), pentaphène, 3,4,8,9-dibenzopyrène (3,4,8,9-DBP) et anthanthrène (fig. 1 : A, B, C, D, E, F et G, respectivement). (La numération utilisée est celle de CLAR [3]).

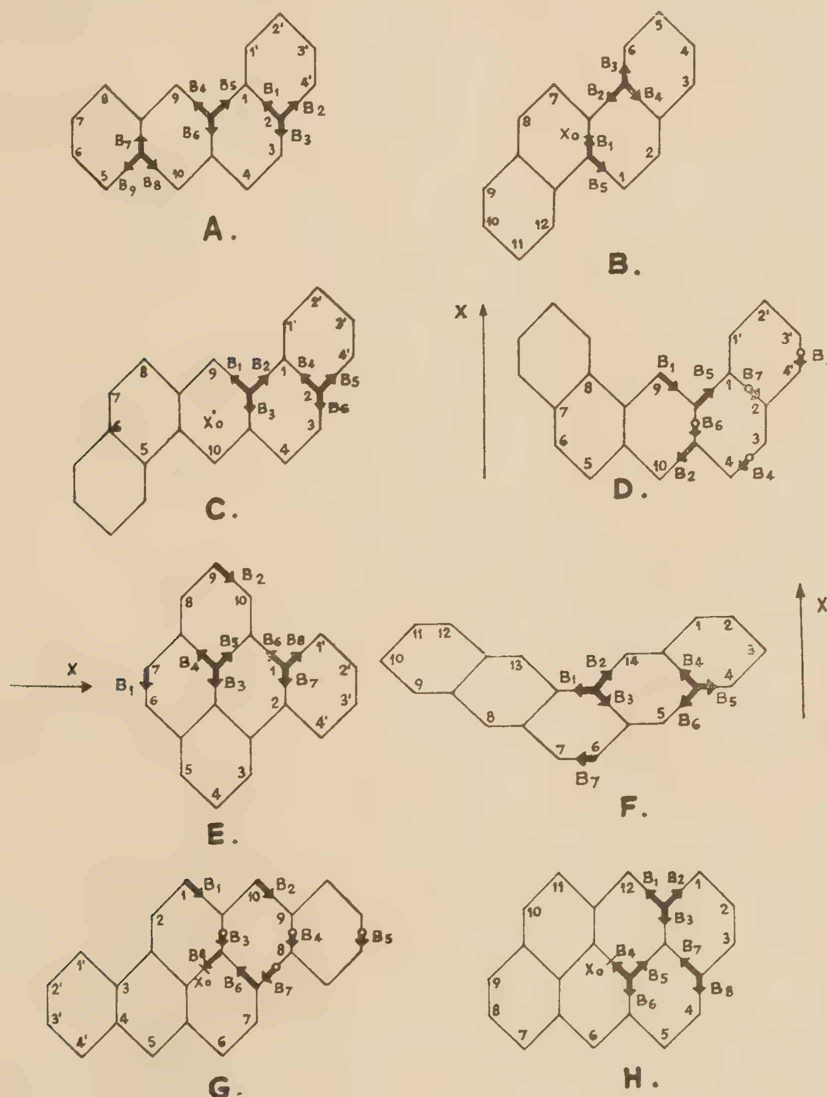


Fig. 1. Origine choisies par les différentes branches x_B.

Nous ne décrirons pas le fondement et la technique du calcul, nous indiquerons uniquement que dans la résolution des matrices moléculaires pour trouver les vecteurs propres nous avons réalisé les factorisations correspondant à la symétrie de chaque molécule.

Dans le tableau I on indique les niveaux énergétiques pour chacune des molécules, c'est-à-dire les valeurs de cos x_i (*), ainsi que ses symétries.

(*) La notation adoptée par nous est celle de RUEDENBERG et SCHERR, Réf. 2.

Dans la figure 1 on montre les origines choisies pour les différentes branches, x_B, où les flèches indiquent les directions positives.

Le tableau II indique les valeurs calculées pour les valences unies, V_r, et les densités de liaison, b_{rs}. et anthanthrène, où il s'agit de celles de PULLMAN et BAUDET (5) et pour la 1,2-BP, celles de CHALVET et PELTIER (6). Dans le tableau III on groupe les résultats de ces comparaisons.

On observe que, sauf quelques très rares exceptions, les deux méthodes assignent la réactivité maximum aux mêmes atomes et liaisons.

TABLEAU II

Valences unies, V_r, et densités de liaison, b_{rs}.

Molécule	Position	V_r	Position	V_r	Liaison	b_{rs}
1,2-BA	3	1,9920	9	1,8101	1,2	0,7135
	4	2,0200	10	1,8360	3,4	1,2153
	5	1,9811	1'	1,9731	5,6	1,1473
	6	2,1284	2'	2,1514	6,7	0,9811
	7	2,1466	3'	2,1405	7,8	1,1656
	8	1,9870	4'	1,9669	1',2'	1,1096
					2',3'	1,0418
					3',4'	1,0987
Chrysène	1	1,9290	4	2,0669	1,2	1,1228
	2	1,8147	5	2,0599	3,4	1,0808
	3	1,8889	6	1,8918	4,5	0,9861
					5,6	1,0738
1,2,5,6-DBA	3	1,9337	2'	2,0112	1,2	0,6629
	4	2,0656	3'	2,0145	3,4	1,1721
	9	1,5693	4'	1,8733	1',2'	1,0510
	1'	1,8917			2',3'	0,9602
					3',4'	1,0543
1,2,7,8-DBA	3	1,8962	1'	1,9107	1,2	0,6648
	4	1,9932	2'	2,0244	3,4	1,1525
	9	1,7668	3'	2,0335	1',2'	1,0660
	10	1,7401	4'	1,9033	2',3'	0,9583
					3',4'	1,0751
1,2-BP	3	1,9323			1,2	0,6847
	4	2,0993			3,4	1,0641
	5	1,7961			4,5	1,0351
	6	1,8021			6,7	1,1430
	1	1,8870			1',2'	1,0414
	2'	2,0118			2',3'	0,9704
Pentaphène	1	1,8729	5	1,7387	1,2	1,0834
	2	2,0141	6	1,8929	2,3	0,9310
	3	2,0673	13	1,7507	3,4	1,1364
	4	1,8773			6,7	1,1599
3,4,8,9-DBP	1	1,8269	2'	2,0112	1,2	1,0754
	2	1,8650	3'	2,0221	3,4	0,6336
	5	1,7283	4'	1,8756	1',2'	1,0707
	1'	1,8972			2',3'	0,9405
					3',4'	1,0817
Anthanthrène	1	1,8510	4	1,8904	1,2	1,0440
	2	2,0500	5	1,8891	2,3	1,0059
	3	1,8585	6	1,7276	4,5	1,1540

Discussion.

Nous commencerons à étudier les diagrammes obtenus en comparant les indexes V_r et b_{rs}, pour les positions et liaisons plus réactives selon la méthode FE MO, avec les indexes de valence libre, F_r, et de liaison mobile, p_{rs}, respectivement, plus réactifs selon la méthode LCAO. Les valeurs correspondantes à ce dernier paramètre ont été prises chez COULSON et DAUDEL (4); sauf pour les molécules 3,4,8,9-DBP

Réactivités des régions K et L. — Quelques uns des hydrocarbures étudiés dans la présence publication sont cancérogènes, les autres non (7). Nous n'avons pu établir une variation univoque entre l'activité cancérogène et celle d'un index complexe statique défini a partir des indexes structuraux calculés par la méthode FE MO qui caractérise la région K (7). D'autre part, on peut établir une relation entre certains indexes complexes statiques, définies à

TABLEAU III

Comparaison des indexes structuraux statiques pour les positions et liaisons les plus réactives, calculées par les méthodes FE MO et LCAO.

Molécule	V_{max} (FE MO)	F_{max} (LCAO)	b_{max} (FE MO)	p_{max} (LCAO)
	Position		Liaison	
1,2-BA	9	10	3,4	3,4
Chrysène	2	2	1,2	1,2
1,2,5,6-DBA	9	9	3,4	3,4
1,2,7,8-DBA	10	10	3,4	3,4
1,2-BP	5	5	6,7	6,7
Pentaphène	5	5	6,7	6,7
3,4,8,9-DBP	5	5	3′,4′	1,2
Anthanthrène	6	6	4,5	4,5

partir des paramètres calculés par les méthodes FE MO et LCAO et employés pour caractériser les réactivités des régions K et L. Commençons par la première.

Dans une de nos publications antérieures [8], nous avons employé un index complexe statique pour caractériser la région K′ des azonaphtalènes :

$$I_{K'} = 2p_{K'} + \Sigma q_{K'},$$

et le mettre en rapport avec l'activité cancérogène desdites substances. Postérieurement on a calculé des indexes complexes statiques par une série de mono- et dibenzocarbazoles et naphtoindoles (*). De la même façon, nous emploierons les indexes suivants, pour caractériser la réactivité de la région K :

$$I_K = 2b_K + \Sigma V_K, \text{ par la méthode FE MO :}$$

$$I_K = 2p_K + \Sigma F_K,$$

par la méthode de LCAO (**).

Dans la figure 2, nous représentons I_K en fonction de I'_K et nous obtenons une ligne droite, avec quelques d'exceptions. Les régions K choisies sont celles indiquées par Pullman et Pullman [7]. Les valeurs de b_K et V_K des hydrocarbures non étudiés par nous, sont celles calculées par Scherr [2c].

Pour caractériser la réactivité de la région L nous définissons les indexes complexes statiques suivants : V_L (somme des valences unies pour la région L) pour la méthode FE MO; F_L (somme des valences libres) pour LCAO. Dans la figure 3, la graphique met en relief la variation parallèle des deux indexes, avec quelques exceptions.

Distances interatomiques. — Scherr [2c] a donné la formule suivante pour le calcul des longueurs de liaison dans la méthode FE MO

$$R_{rs}(\text{Å}) = 1{,}665 - 0{,}1398(1 + b_{rs}).$$

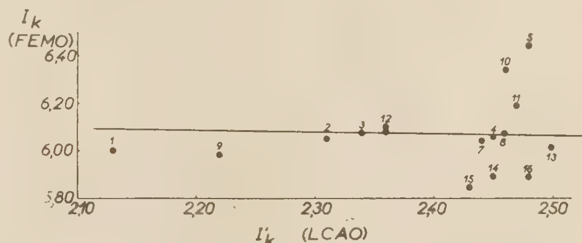


Fig. 2. — Variation de I_K en fonction de I'_K.

1	benzène	6	naphtacène	11	1,2,7,8-DBA
2	naphtalène	7	chrysène	12	pentacène
3	anthracène	8	pyrène	13	pentaphène
4	phénanthrène	9	triphénylène	14	1,2-BP
5	1,2-BA	10	1,2,5,6-DBA	15	3,4,6,9-DBP
				16	anthanthrène

Comparant les longueurs calculées par cette expression avec celles déterminées par la méthode LCAO, d'après la courbe de Coulson, Daudel et Robertson [9], on observe en général des différences de l'ordre de 0,02 Å.

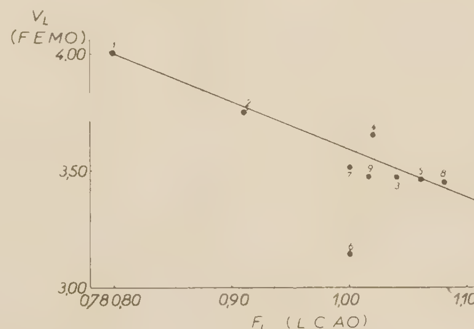


Fig. 3. — Variation de V_L *versus* F_L.

1	benzène	4	1,2-BA	7	1,2,7,8-DBA
2	naphtalène	5	naphtacène	8	pentacène
3	anthracène	6	1,2,5,6-DBA	9	pentaphène

(*) Travaux en publication.

(**) Du fait que les molécules étudiés appartiennent à des hydrocarbures alternants, pour lesquels tous les atomes de carbone ont des charges unitaires, dans l'index complexe défini antérieurement nous avons remplacé $\Sigma q_K = 2$, par ΣF_K, en étant variable, sera plus adéquat. Ainsi donc l'index ici employé est celui défini par A. Pullman, *Ann. Chimie*, 1947, 2, 5 sous le nom de « charge totale ».

Énergies de délocalisation. — Par l'expression

$$-\text{ED(kcal)} = \sum_{i=0}^{\frac{1}{2}n} 90{,}90\ K_i^2 - 49{,}84n,$$

également fournie par SCHERR ([2b]), où n est le nombre des électrons π, nous avons calculé les énergies de délocalisation suivantes :

— ED (kcal) = 173 1, 2-BA
182 chrysène
205 1, 2, 5, 6-DBA
205 1, 2, 7, 8-DBA
184 1, 2-BP
194 pentaphène
200 3, 4, 8, 9-DBP
166 anthanthrène

Spectres. — Pour le calcul de l'énergie de transition entre les états E_m et E_n, RUEDENBERG et SCHERR ([2a]) ont donné la formule suivante :

$$E = E_D \Delta(K_i^2),$$

où $E_D = E_H(a/D)$, E_H = potentiel de ionisation de l'hydrogène, a = rayon de BOHR et D = 1,40 A.

Dans le tableau IV on indique les fréquences calculées pour les transitions $N \to V_1$, que l'on compare avec les valeurs expérimentales données par CLAR ([3]).

TABLEAU IV

Fréquences calculées et fréquences expérimentales des transitions $N \to V_1$.

Molécule	ν (cm^{-1}) Calculée (FE MO)	Expérimentale
	—	—
1,2-BA	21 510	25 970
Chrysène	24 030	27 780
1,2,5,6-DBA	21 800	25 320
1,2,7,8-DBA	22 550	25 320
1,2-BP	22 640	25,770
Pentaphène	20 740	23 640
3,4,8,9-DBP	13 820	22 170
Anthanthrène	13 710	23 090

On peut observer que l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs espérimentales est assez satisfaisant d'autant plus que, comme le signalent RUEDENBERG et SCHERR ([2a]), dans la méthode FE MO, il y a seulement un paramètre ajustable, D, tandis que dans la méthode LCAO, il y en a deux, S (intégrale de recouvrement) et β (intégrale de résonance).

Les plus grands écarts, qui sont de l'ordre de 10 000 cm^{-1}, correspondent aux molécules 3,4,8,9-DBP et anthanthrène, hydrocarbures condensés à six anneaux benzéniques.

* * *

Nous remercions l'Instituto de Calculo (Madrid) pour l'assistance qu'il nous a donné.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. D. WALSH. — *An. Rev. Phys. Chem.*, 1954, **5**, 163.
(2) (*a*) K. RUEDENBERG et C. W. SCHERR. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1565; (*b*) C. W. SCHERR. — *Ibid.*, 1953, **21**, 1413; (*c*) *Ibid.*, 1953, **21**, 1582.
(3) E. CLAR. — « *Aromatische Kohlenwasserstoffe* ». 2te Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1952.
(4) C. A. COULSON et R. DAUDEL. — « *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules* ». Mathematical Institut, Oxford, Centre de Chimie Théorique de France, Paris, Vol. II.
(5) B. PULLMAN et J. BAUDET. — *Compt. Rend.*, 1953, **237**, 986.
(6) O. CHALVET et J. PELTIER. — *Ibid.*, 1955, **240**, 1709.
(7) Voir A. PULLMANN et B. PULLMAN. — « *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire* » Masson, Paris, 1955, p. 84-97.
(8) J. I. FERNÁNDEZ-ALONSO et L. CARBONNEL VILA. — *Anal Fis. y Quim.*, 1956, **52 B**, 617.
(9) C. A. COULSON, R. DAUDEL et J. M. ROBERTSON. — *Proc. Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 207**, 307.

N° 87. — ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES AMINO-ACIDES DE LA FAMILLE DES LEUCINES PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

I. — Méthode des mesures combinées, application à la L. Leucine,

par Pierre BRETTON

[*École Nationale Supérieure de Chimie. Laboratoire de Chimie-Physique.*]

(*Manuscrit reçu le* 18 *Juin* 1957.) (*)

SOMMAIRE

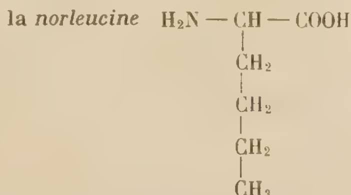
La méthode des mesures combinées, méthode de calcul originale basée sur la détermination électrométrique de la concentration des ions cuivriques, et celle du pH effectuées simultanément, a permis de mettre en évidence deux complexes cuivriques de la *l*-leucine, formés à partir de l'ion négatif de l'amino-acide. Les constantes apparentes de dissociation à plusieurs forces ioniques de ces complexes CuR^+ et CuR_2, le produit de solubilité stoechiométrique de l'hydroxyde CuROH formé à partir de l'ion complexe positif sont donnés, ces trois ainsi que les domaines d'existence respectifs de ces trois composés.

INTRODUCTION

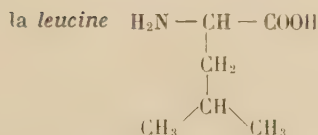
Parmi tous les complexes métalliques des amino-acides, les composés de la série des leucines avec le cuivre bivalent ont été relativement peu étudiés. Il nous a paru intéressant de reprendre complètement cette question et de mettre au point une méthode de recherche qui s'adapte aussi bien que possible à ce genre de problème.

La famille de la leucine comprend 3 acides mono-amino-mono-carboxyliques isomères.

la *norleucine*

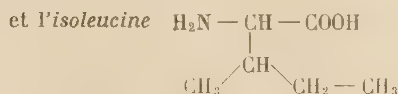


la *leucine*



(*) Thèse soutenue le 3 mai 1955.

et l'*isoleucine*



Comme tous les amino-acides, ils peuvent prendre, en solution aqueuse, 3 formes ioniques :

Soit un ion positif que nous représenterons par R^+ dans la zone acide,

soit un ion négatif que nous représenterons par R^- dans la zone alcaline,

soit un ion bipolaire que nous représenterons par $R^{\pm}$ dans la zone intermédiaire.

La forme non chargée est négligeable en solution.

Les activités respectives de ces trois formes, représentées par les quantités entre crochets, sont reliées deux à deux par les équations résultant de la loi d'action des masses appliquée aux équilibres, et dont les constantes sont K_1 et K_2.

$$\frac{[^+NH_3 - R - COO^-][H^+]}{[^+NH_3 - R - COOH]} = K_1$$

$$\frac{[NH_2 - R - COO^-][H^+]}{[^+NH_3 - R - COO^-]} = K_2$$

La littérature ne donne à peu près aucun résultat numérique concernant les interactions entre les leucines et les ions. Par contre, on connaît bien les propriétés de l'ion cuivrique en solution et la structure plane carrée de l'ion cuprique quadricovalent est maintenant admise.

Il est donc possible de prévoir les différents composés susceptibles de se former entre le cuivre bivalent et les trois formes ioniques de l'aminoacide.

S'il est peu vraisemblable que les complexes se forment entre les deux ions positifs Cu^{++} et R^+ en milieu très acide, on peut très bien imaginer dans la zone du point isoélectrique des composés entre

Cu^{++} et l'ion bipolaire $R^{\pm}$ et en solution alcaline entre Cu^{++} et l'ion négatif R^{-}. De plus, la coexistence des formes bipolaire et négative ne permet pas d'éliminer la possibilité de combinaisons simultanées de ces deux formes avec l'ion cuivrique.

La réaction de formation la plus générale sera donc, pour un complexe d'ordre m formé entre un ion Cu^{++}, n ions bipolaires et r ions négatifs :


$Cu^{++}\quad nR\quad rR \rightleftharpoons CuR\ \ ^{r-}$ avec $m - n + r$

et la constante apparente correspondante

$$\frac{(Cu^{++})(R^{\pm})^{n}(R^{-})^{r}}{(CuR_{m})} = k_{m}$$

où les concentrations des différents constituants sont indiquées par des parenthèses ().

Le problème revient donc à déterminer m, c'est-à-dire le nombre de groupements aminoacides liés à l'atome de cuivre et ensuite, pour calculer k_m, les concentrations respectives des divers constituants. Différentes méthodes basées sur la conductimétrie, la potentiométrie, la polarographie et la spectrophotométrie permettent de connaître ces différents facteurs dans le cas de la formation d'un seul complexe. Malheureusement, il y a très souvent coexistence de plusieurs composés; les calculs deviennent très vite inextricables et la précision illusoire. C'est pourquoi nous avons été amenés à mettre au point une méthode qui permet de faire simultanément l'étude qualitative et quantitative des complexes formés, même s'ils coexistent, en déterminant par des mesures de pH la concentration de l'acide aminé libre et par électrométrie celle des ions cuivriques.

L'ensemble de ce travail comprendra :

— L'exposé du principe de la méthode des mesures combinées et les résultats obtenus en l'appliquant à l'étude des complexes cuivriques de la *l*-leucine.

— La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par la méthode des variations continues de P. Job en utilisant les mesures électrométriques et spectrophotométriques.

La comparaison des résultats obtenus par la méthode des mesures combinées avec ceux donnés par la conductimétrie et la polarographie.

— L'étude des complexes cuivriques de l'isoleucine et de la norleucine par la méthode des mesures combinées.

A. — Principe de la méthode des mesures combinées.

L'étude des complexes de l'ion cuivrique et des aminoacides n'est susceptible d'être conduite de manière logique et systématique que dans la mesure où l'on détermine, indépendamment l'une de l'autre, les concentrations en ions cuivriques et en aminoacide non complexé, dans un mélange et à un pH donnés.

Il est possible, par des mesures potentiométriques faites à l'aide d'une électrode d'amalgame de cuivre, d'atteindre, dans certaines conditions, la concentration des ions cuivriques libres d'une solution. D'autre part, si l'on titre par une base une solution contenant l'acide aminé, la courbe obtenue est différente suivant que celui-ci est ou n'est pas complexé.

En utilisant à la fois la mesure du pH et celle de la concentration (Cu^{++}), faites toutes deux sur une même solution, nous avons pu mettre au point une méthode de calcul qui permet :

1° d'éliminer, parmi tous les complexes possibles, ceux qui n'existent pas en quantité notable;

2° de déterminer la zone de pH dans laquelle l'un seulement des complexes existant prédomine;

3° d'atteindre la concentration de l'acide aminé libre;

4° de calculer la constante de stabilité de chaque complexe mis en évidence.

1. *Notations.*

Les mesures de pH et de force électromotrice sont effectuées sur des mélanges préparés à partir de deux solutions mères. Celles-ci sont obtenues en dissolvant dans un acide fort HX de titre x des poids déterminés d'aminoacide R pour l'une, et de sel de cuivre $Cu(X)_2$ pour l'autre.

On titre N cm³ du mélange par une base forte MOH de concentration y.

La présence de l'acide fort permet de parcourir en un seul titrage une zone étendue de pH, de part et d'autre du point isoélectrique.

Nous désignerons par :

b la concentration totale de l'aminoacide.

d la concentration totale des ions cuivriques.

a et a' les concentrations des anions X^{-} de l'acide XH provenant respectivement de la solution mère d'aminoacide et de sel de cuivre, et nous poserons :

$$q = \frac{b}{d}.$$

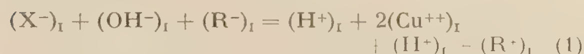
Dans la plupart des cas, il est impossible d'utiliser une solution de potasse suffisamment concentrée pour qu'il n'y ait pas de variation de volume; on a donc fait les corrections de dilution correspondantes.

D'autre part, pour amener la solution à un pH déterminé, le nombre n de cm³ de potasse ajoutés

est différent selon qu'il y a ou non formation de complexe; nous affecterons donc de l'indice I les concentrations si l'on suppose qu'il ne s'en forme aucun et nous utiliserons l'indice II dans le cas contraire.

2. *Équation de la courbe de titrage en l'absence de complexe.*

Si l'on suppose qu'il ne se forme aucun complexe au cours du titrage, l'électroneutralité de la solution permet d'écrire l'égalité :



$$(X^-)_I + (OH^-)_I + (R^-)_I = (H^+)_I + 2(Cu^{++})_I + (H^+)_I - (R^+)_I \quad (1)$$

En négligeant les coefficients d'activité, la mesure du pH donne $(H^+)_I$ et $(OH^-)_I$. D'autre part, il est possible, à partir de la concentration totale b de l'aminoacide et de ses deux constantes de dissociation K_1 et K_2, de calculer, pour un pH donné, les quantités (R^-) et (R^+).

Par conséquent, connaissant la composition initiale de la solution , on peut calculer le nombre n_I de cm^3 de base que l'on doit verser pour obtenir un pH donné, c'est-à-dire tracer *a priori* point par point la courbe de titrage que l'on obtiendrait s'il ne se formait aucun complexe.

En effet, l'équation (1) peut se mettre sous la forme;

$$n_I = [a + a' + (R^-) - (R^+) + (OH^-)_I - (H^+)_I] \frac{N}{y + (H^+)_I - (OH^-)_I} \quad (2)$$

Or nous verrons que les complexes ne se forment qu'à des pH supérieurs à 2. Le début de la courbe expérimentale doit donc se superposer à la courbe calculée. C'est une excellente vérification de l'exactitude des mesures de pH et de la validité de l'hypothèse faite en confondant, pour les concentrations étudiées, les activités et les concentrations.

3. *Équations utilisées en présence de complexes.*

Il est en général possible, en se basant sur des considérations de structure et de liaisons chimiques, de dresser *a priori* une liste de tous les complexes susceptibles de se former entre l'agent complexant et le métal.

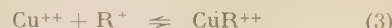
Dans le cas du cuivre et des acides aminés, la formule générale englobant tous les complexes probables est, ainsi que nous l'avons vu précédemment :



$$[CuR_{n+r}]^{(2-r)+}.$$

Bien que la valeur maximum de $n + r$ soit, dans la plupart des cas, fixée à quatre par la coordinance du cuivre, ce nombre limite peut être abaissé par l'examen des courbes de titrage. En effet, pour des mélanges dans lesquels le rapport q de la concentration totale en agent complexant à celle de l'ion métal est supérieur à 2, c'est l'aminoacide libre qui est titré en fin d'expérience. En outre, pour $q = 0{,}5$ et $q = 1$, il y a précipitation d'hydroxyde de cuivre en fin du titrage.

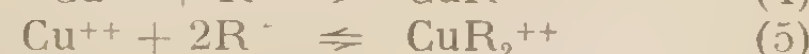
Par conséquent, les seuls complexes dont nous avons à envisager l'existence sont ceux qui obéissent aux équilibres suivants :



$$Cu^{++} + R^+ \rightleftharpoons CuR^{++} \quad (3)$$



$$Cu^{++} + R^- \rightleftharpoons CuR^+ \quad (4)$$



$$Cu^{++} + 2R^{\pm} \rightleftharpoons CuR_2^{++} \quad (5)$$

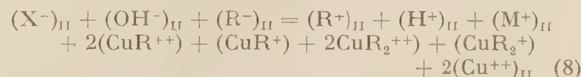


$$Cu^{++} + R^{\pm} + R^- \rightleftharpoons CuR_2^+ \quad (6)$$

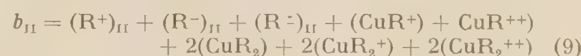


$$Cu^{++} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2 \quad (7)$$

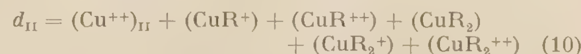
Lorsque n_{II} cm^3 de base MOH de titre y ont été ajoutés au mélange, les concentrations des différents constituants sont, dans le cas le plus général de la coexistence de ces 5 complexes, reliées par les relations suivantes qui font intervenir l'électroneutralité de la solution, et les concentrations totales en aminoacide et en cuivre.



$$(X^-)_{II} + (OH^-)_{II} + (R^-)_{II} = (R^+)_{II} + (H^+)_{II} + (M^+)_{II} + 2(CuR^{++}) + (CuR^+) + 2CuR_2^{++}) + (CuR_2^+) + 2(Cu^{++})_{II} \quad (8)$$



$$b_{II} = (R^+)_{II} + (R^-)_{II} + (R^{\pm})_{II} + (CuR^+) + CuR^{++}) + 2(CuR_2) + 2(CuR_2^+) + 2(CuR_2^{++}) \quad (9)$$

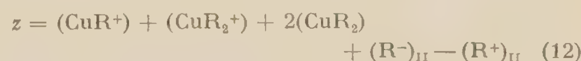


$$d_{II} = (Cu^{++})_{II} + (CuR^+) + (CuR^{++}) + (CuR_2) + (CuR_2^+) + (CuR_2^{++}) \quad (10)$$

La combinaison des équations précédentes fait apparaître une quantité entièrement calculable que nous désignerons par z et qui est fonction du pH, de la quantité de base ajoutée et d'acide venant des solutions mères :

$$z = c_{II} + (H^+)_{II} - (OH^-)_{II} - (a + a') \frac{N}{N + n_{II}} \quad (11)$$

où c_{II} représente la concentration dans la solution des ions (M^+) de la base ajoutée. La quantité z peut se mettre également sous la forme :



$$z = (CuR^+) + (CuR_2^+) + 2(CuR_2) + (R^-)_{II} - (R^+)_{II} \quad (12)$$

Posons en outre :

$$D = \frac{(R^+)}{(R^{\pm})} = \frac{(H^+)}{K_1} \quad (13)$$

$$E = \frac{(R^-)}{(R^{\pm})} = \frac{K_2}{(H^+)} \quad (14)$$

$$A = z(1 + D + E) + b_{II}(D - E) \quad (15)$$

$$B = d_{II} - (Cu^{++})_{II} \quad (61)$$

quantités qui sont toutes quatre calculables.

Il est possible de combiner A, B, D et E de six manières différentes de façon à obtenir cinq équations dans chacune desquelles figurent tous les complexes sauf un, jamais le même, et une dans laquelle ils figurent tous. On obtient ainsi :

$$2A - B(1 + 2D) = (CuR^+)(1 + 2D) - (CuR^{++})(1 + 2E) + 3(CuR_2)(1 + 2D) + (CuR_2^+)(1 + 4D - 2E) - (CuR_2^{++})(1 - 2D + 4E) \quad (17)$$

$$A - B(1 + 2D) = -(CuR^{++})(1 + D + E) + (CuR_2)(1 + 2D) + (CuR_2^+)(D - E) - (CuR_2^{++})(1 + 2E) \quad (18)$$

$$A - B(D - E) = (CuR^+)(1 + D + E) + (CuR_2)(2 + 3D + E) + (CuR_2^+)(1 + 2D) + (CuR_2^{++})(D - E) \quad (19)$$

$$A - 2B(1 + 2D) = -(CuR^+)(1 + 2D) - (CuR^{++})(2 + 3D + E) - (CuR_2^+)(1 + D + E) - 2(CuR_2^{++})(1 + D + E) \quad (20)$$

$$A - B(1 + 3D - E) = -(CuR^+)(D - E) - (CuR^{++})(1 + 2D) + (CuR_2)(1 + D + E) - (CuR_2^{++})(1 + D + E) \quad (21)$$

$$A - 2B(D - E) = (CuR^+)(1 + 2E) - (CuR^{++})(D - E) + 2(CuR_2)(1 + D + E) + (CuR_2^+)(1 + D + E) \quad (22)$$

Remarque. — Ces équations se simplifient suivant la zone de pH considérée. Pour des pH inférieurs à 6, les ions R^- sont négligeables devant les ions R^+ et $R^\pm$ et par conséquent $E \simeq 0$. Au contraire, pour des pH supérieurs à 6, c'est D qui est nul. Enfin, E et D sont tous deux négligeables devant 1 aux environs du point isoélectrique.

4. *Mise en évidence des complexes existant réellement et détermination de la zone de prédominance de chacun d'eux.*

A partir des mesures de pH et de potentiel d'une électrode de cuivre, mesures effectuées pour chaque addition de base, on peut calculer, à partir des concentrations des ions Cu^{++} et H^+ libres et ce, pour autant de valeurs différentes du pH que l'on veut, les 6 quantités qui figurent dans le premier membre des équations (17) à (22) et construire pour chacune d'elles sa courbe de variation en fonction du pH. L'examen de ce réseau de courbes va nous renseigner sur les différents complexes qui apparaissent, ainsi que sur leurs domaines d'existence.

Le faisceau de courbes représenté à titre d'exemple par la figure 1 a été obtenu pour l'isoleucine. On y distingue plusieurs zones de pH :

Zone MN : Les courbes indiquent qu'il ne se forme aucun complexe.

Zone NO : On remarque que pour chaque valeur du pH de cette zone, les ordonnées correspondantes des points situés sur les courbes 17 et 20 sont égales en valeur absolue mais de signe contraire.

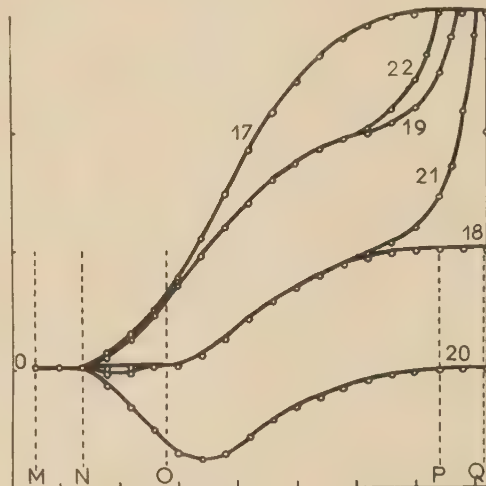


Fig. 1. — Les numéros des courbes sont les mêmes que ceux des équations correspondantes.

De plus, la courbe 21, située d'abord légèrement en dessous de l'axe d'ordonnée nulle, vient ensuite se superposer à la courbe 18 dont les ordonnées sont nulles.

Si l'on se reporte aux équations correspondantes, on voit que la concentration du complexe CuR^+ y est respectivement multipliée par les facteurs $(1+2D)$, $(1 + 2D)$, $-(D - E)$ et zéro. Or dans cette zone de pH, E est négligeable et D le devient très vite; ceci explique la forme de la courbe 21 dont l'ordonnée tend vers 0. Par conséquent, on peut conclure que seul le complexe CuR^+ existe en quantité appréciable dans la solution.

Zone PQ : Au delà du point P, tous les points situés sur la courbe 20 ont une ordonnée nulle alors que ceux des courbes 18 et 17 ont les leurs dans le rapport de 1 à 3.

Si l'on remarque que, dans les équations correspondantes (20), (18) et (17), la concentration du complexe CuR_2 est multipliée respectivement par les facteurs zéro, $(1 + 2D)$ et $3(1 + 2D)$, on voit que, dans cette zone de pH, le composé CuR^+ a pratiquement disparu et que seul CuR_2 existe en quantité appréciable.

Zone OP : Entre les points O et P, les deux complexes CuR^+ et CuR_2 coexistent.

La courbe 20 dont l'équation ne renferme pas CuR_2 montre que la concentration de CuR^+ passe par un maximum, puis tend vers zéro.

La courbe 18, dont l'équation ne renferme pas CuR^+

montre que la concentration de CuR_2 augmente, et tend vers une limite imposée par la concentration totale de cuivre dans la solution.

Les ordonnées des courbes 19, 21 et 22 augmentent rapidement à partir d'un certain pH car, dans les équations correspondantes, la concentration du complexe CuR_2 est multipliée par des facteurs où intervient la quantité E qui n'est plus négligeable et qui croît très vite avec le pH.

Cet exemple illustre le fait qu'on peut généralement, par ce procédé déterminer la formule des complexes qui apparaissent dans la solution et le domaine d'existence de chacun d'eux. Si on répète la même opération sur plusieurs mélanges dans lesquels le rapport *q* des quantités totales d'aminoacide et de cuivre varie, il est possible de tracer le diagramme des zones d'existence des différents complexes, en fonction du pH et de la composition des solutions.

5. *Détermination de la concentration de l'aminoacide libre et calcul des constantes.*

Les résultats obtenus par l'étude qualitative permettront en général de simplifier le système des équations (9), (10) et (11). Nous examinerons successivement les cas qui se sont présentés et la manière de les résoudre.

a) *Un seul complexe se forme.* — Si nous supposons que l'étude qualitative met en évidence le complexe CuR^+ ou CuR_2 seul, l'équation (10) donne la concentration du complexe et les équations (9) et (11) celle de $(R^\pm)_{II}$. On obtient la concentration de $(R^-)_{II}$ d'après :

$$(R^-)_{II} = \frac{b_{II} - z}{1 + 2D} \cdot E \qquad (23)$$

La constante apparente de stabilité qui est donnée par l'expression :

$$\frac{(Cu^{++})\,(R^-)_{II}}{(CuR^+)} = k'_1 \text{ pour } CuR^+$$

$$\text{ou par } \frac{(Cu^{++})\,(R^-)^2_{II}}{(CuR_2)} = k'_2 \qquad \text{pour } CuR_2$$

peut être calculée sans difficulté.

b) *Deux complexes se forment simultanément.* — Si nous supposons que seuls les deux complexes CuR^+ et CuR_2 se forment simultanément, le système général des équations (9), (10) et (11) se simplifie et permet de calculer $(R^-)_{II}$ par la relation (23). De plus, si nous posons :

$$C = \frac{d_{II} - (Cu^{++})_{II}}{(Cu^{++})_{II}\,(R^-)_{II}} \qquad (24)$$

C est une quantité entièrement calculable qui peut se mettre sous la forme :

$$C = \frac{1}{k_1'} + \frac{1}{k_2'}(R^-)_{II} \qquad (25)$$

Par conséquent, si on trace la courbe représentant les variations de C en fonction de $(R^-)_{II}$, on obtiendra une droite dont l'ordonnée à l'origine donne k'_1 et la pente k'_2.

c) *Plus de deux complexes se forment simultanément.* — Le système général formé par les équations (9), (10) et (11) pourra toujours être résolu s'il existe, dans ces relations, une symétrie telle que l'on puisse obtenir une équation qui donne la valeur de $(R^-)_{II}$ pour chaque pH. Connaissant la concentration $(Cu^{++})_{II}$ des ions cuivriques non complexés de la solution et la somme des concentrations des complexes, on peut toujours, en prenant suffisamment de valeurs du pH dans la zone étudiée, obtenir un système de *n* équations à *n* inconnues qui permet de résoudre complètement le problème.

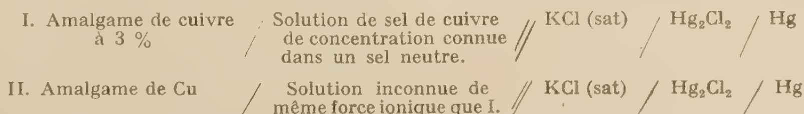
B. — Méthode de mesure et appareillage.

La méthode des mesures combinées nécessite donc la mesure du pH et celle de la concentration des ions cuivriques de la solution.

1. *Mesure de la concentration des ions cuivriques.*

La mesure de la concentration des ions cuivriques est effectuée à l'aide d'une électrode à amalgame de cuivre à deux phases couplée avec une électrode au calomel. GETMAN a montré [1] que l'amalgame, préparé par électrolyse, se comporte comme un cristal de cuivre unique et les conditions d'emploi de cette électrode ont été maintes fois précisées [2, 3, 4].

Si nous considérons les deux chaînes :



leurs forces électromotrices sont respectivement pour une certaine température :

$$E_I = E_c - E^0_{Cu} - 2{,}3026 \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log(Cu^{++})_I \cdot f_{Cu} + \pi \quad (26)$$

$$E_{II} = E_c - E^0_{Cu} - 2{,}3026 \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log(Cu^{++})_{II} \cdot f_{Cu} + \pi' \quad (27)$$

où E_c représente le potentiel de l'électrode de référence.

E^0_{Cu} le potentiel normal de l'électrode d'amalgame de cuivre.

$(Cu^{++})_I$ la concentration connue des ions cuivriques de la solution I.

$(Cu^{++})_{II}$ la concentration inconnue des ions cuivriques de la solution II.

f_{Cu} le coefficient d'activité de l'ion Cu^{++} qui est le même dans les solutions I et II puisque la force ionique μ est la même.

π et π' les potentiels de diffusion correspondant aux deux jonctions liquides différentes.

Si on trace la courbe $E_I = f(\log(Cu^{++})_I)$, on obtient une droite de pente rigoureusement égale à :

$$-2{,}3026 \frac{RT}{2\mathcal{F}}.$$

La quantité $E_c - E^0_{Cu} + \pi$ est donc constante. Puisque les potentiels E_c et E^0_{Cu} sont constants pour une température déterminée, il en ressort que le potentiel π de diffusion est constant ou nul; autrement dit, il est indépendant de la concentration des ions cuivriques et ne dépend que de la jonction sel neutre//KCl saturé. Il est vraisemblable qu'il en est de même dans la solution II. Par conséquent, dans la zone de concentration étudiée,

$$\pi = \pi' = \text{constante}.$$

Dans ces conditions, les relations (26) et (27) donnent :

$$\log(Cu^{++})_{II} = \log(Cu^{++})_I + \frac{E_I - E_{II}}{2{,}3026 \frac{RT}{2\mathcal{F}}} \quad (28)$$

2. *Appareillage.*

La mesure simultanée du pH et de la concentration des ions cuivriques libres est effectuée dans une même cellule.

Le pH de la solution est mesuré à l'aide de l'électrode de verre A et de l'électrode de référence B (électrode au calomel à KCl saturé), qui sont reliées au pH mètre (Radiometer type 22 à 0,05 unité pH près) par des fils blindés dont la gaine est mise à la terre.

La concentration des ions cuivriques de la solution est déterminée en mesurant le potentiel de l'électrode à amalgame de cuivre (à 3 % de cuivre). Ce dernier est contenu dans une sorte de cuiller en verre, qui peut glisser verticalement par rapport au contact fixe, de façon que le changement d'amalgame soit aisé.

Un pont d'agar-agar relie la solution à titrer à un récipient intermédiaire contenant une solution saturée de KCl dans laquelle plonge le siphon d'une électrode de référence analogue à B. Le montage d'opposition utilise un potentiomètre AOIP au 1/10ᵉ de millivolt et un galvanomètre AOIP de sensibilité 3.10^{-9} amp/mm.

La cellule est immergée dans un thermostat à eau réglé à 0,05° C près.

La solution titrante est ajoutée grâce à une burette au 1/20ᵉ de cm³ à graduation large. Après chaque addition de base, on fait barbotter pendant 5 à 10 mn, de l'azote spécial R purifié sur colonne d'hydrosulfite et la solution est homogénéisée par un agitateur magnétique. Les mesures sont alors faites toutes les minutes jusqu'à obtention de l'équilibre. Chaque titrage a été répété plusieurs fois afin d'être certain de la reproductibilité des mesures.

Tous les produits employés sont des produits RP purs pour analyse, recristallisés plusieurs fois, à l'exception des acides aminés, produits Hofman-Laroche de pureté garantie.

C. — Application aux complexes de la L. Leucine.

Cette étude a été effectuée en utilisant deux solutions mères, l'une de *l*-leucine 0,02 M dans l'acide sulfurique 0,0072 M et l'autre de sulfate de cuivre 0,02 M dans l'acide sulfurique (0,0107 M).

A partir de ces solutions, on prépare des mélanges dans lesquels le rapport q de la concentration totale de la *l*-leucine à celle du cuivre est connu ($q = 0{,}5$, 1, 2 ou 3). Leur titrage et celui des solutions mères est effectuée à l'aide d'une solution de potasse soigneusement décarbonatée et fraîchement préparée de titre 0,1665 M.

1. *Courbes de titrage des mélanges.*

On a tracé, sur les figures 2, 3 et 4, les courbes de titrage obtenues. Les courbes I représentent les volumes n_I de potasse nécessaires pour amener les solutions à un pH déterminé, en supposant qu'il ne se forme aucun complexe et que l'hydroxyde de cuivre ne précipite pas. On a tenu compte du fait que les solutions mères contenaient H_2SO_4 et non un monoacide, et que l'on a en présence des ions SO_4^{--}, SO_4H^- et H^+.

Les courbes II et III représentent respectivement, d'après les mesures expérimentales, les variations du pH et de la différence $E_I - E_{II}$ des forces élec-

tromotrices, en fonction du volume n_{II} de potasse ajoutée.

a) *Mélange* $q = 0{,}5$ (figure 2). — La solution de départ est à pH = 2,25. A partir de pH = 3,00, on

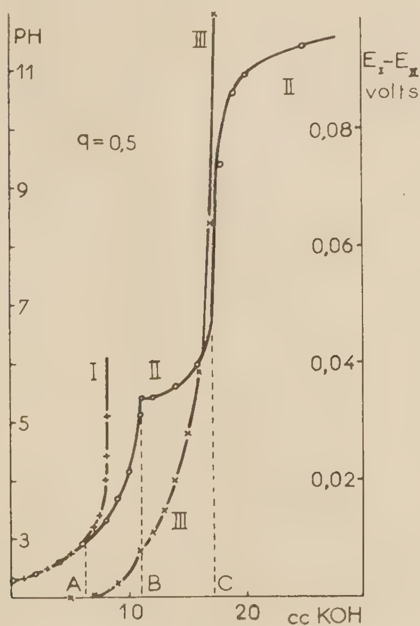


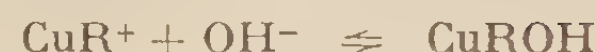
Fig. 2.

remarque que la légère coloration bleu-vert initiale s'accentue peu à peu au fur et à mesure des additions de potasse jusqu'à pH = 5,40 environ. Simultanément, les courbes I et II s'écartent l'une de l'autre et les ordonnées de la courbe III augmentent.

Il y a donc disparition d'une partie des ions cuivriques par complexion.

A partir de pH = 5,40, un louche apparaît dans la solution, tandis que l'électrode à amalgame de cuivre s'équilibre plus lentement. Il apparaît une cassure dans les courbes II et III. Le pH croît très lentement d'abord, puis brusquement lorsqu'il n'existe plus d'ions cuivriques en liberté dans la solution. Cette zone BC correspond à la précipitation des ions cuivriques non complexés, à l'état d'hydroxyde de cuivre. Si on laisse la solution à l'air pendant 8 à 10 h après le titrage, il se dépose un précipité brun d'oxyde de cuivre.

b) *Mélange* $q = 1$ (figure 3). — Les courbes présentent une allure générale similaire, avec cependant un accident supplémentaire entre les pH 4,80 et 5,40 (zone BC) tandis que l'on observe la formation d'un précipité granuleux bleu pâle qui, étant donné l'aspect de la courbe III, se forme vraisemblablement à partir du complexe. On peut très bien imaginer la combinaison :



$$CuR^+ + OH^- \rightleftharpoons CuROH$$

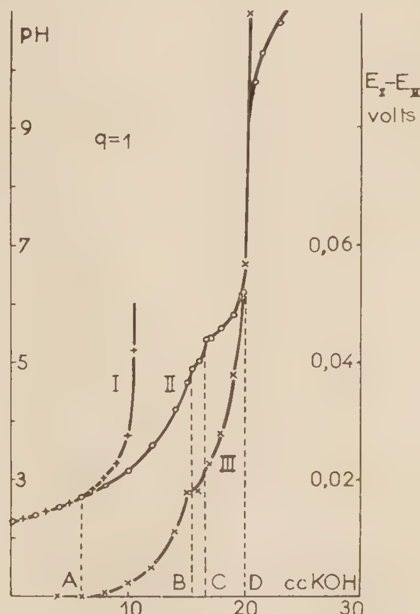


Fig. 3.

c) *Mélange* $q = 2$ (figure 4). — Dans ce système de courbes, on retrouve le même nombre d'accidents

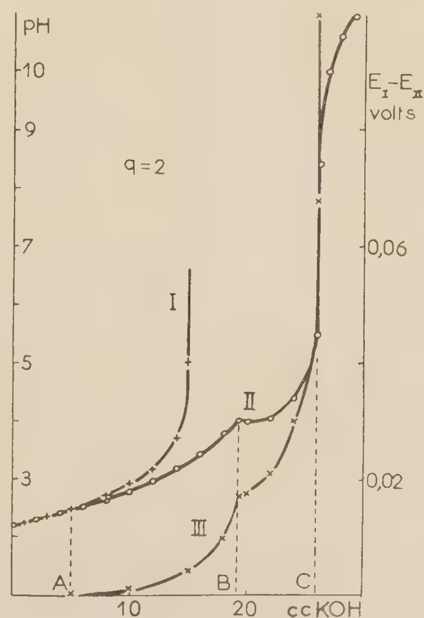


Fig. 4.

que pour le mélange $q = 0{,}5$. Toutefois, dans le cas

présent, on n'observe pas de précipité colloïdal d'hydroxyde de cuivre. Tous les ions Cu^{++} ont été complexés, et une partie a été ensuite précipitée à l'état de Cu — R — OH bleu pâle.

d) *Mélange* $q = 3$. — Le titrage de ce mélange a été effectué sans mesurer la concentration des ions cuivriques libres. La forme de la courbe obtenue indique toutefois qu'il reste des ions R^- non complexés en fin de ditrage. Comme d'autre part, on a vu que pour les mélanges $q = 0{,}5$ et $q = 1$ l'hydroxyde de cuivre précipite au cours de l'expérience, on peut admettre que les complexes CuR_m formés sont tels que :

$$1 < m < 3.$$

2. *Formules et zones d'existence des complexes.*

A partir des données expérimentales, des courbes de titrage, et des valeurs $K_1 = 4{,}688.10^{-3}$ et $K_2 = 1{,}791.10^{-10}$ des constantes de dissociation de la *l*-leucine données par SMITH (5), nous avons déterminé, pour chaque valeur du pH de 0,1 en 0,1 unité jusqu'à la précipitation, le volume n_{II} de potasse versée et calculé la quantité z d'après la relation (11), la concentration $(Cu^{++})_{II}$ des ions cuivriques libres d'après la relation (28) et les quantités D, E, A et B d'après les relations (13) à (16).

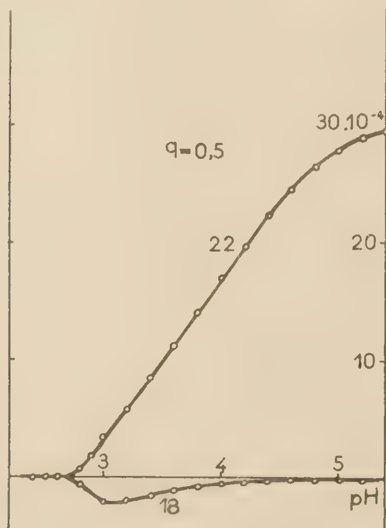


Fig. 5.

Ces dernières nous ont permis de tracer, en fonction du pH, les variations des quantités

$$2A - B(1 + 2D), \quad A - B(1 + 2D),$$
$$A - B(D - E), \quad A - 2B(1 + 2D),$$
$$A - B(1 + 3D - E) \quad \text{et} \quad A - 2B(D - E)$$

dont les significations respectives sont données par les équations (17) à (22).

Nous avons représenté sur la figure 5 les variations des quantités $A - B(1 + 2D)$ (courbe 18) et

$$A - 2B(D - E) \quad \text{(courbe 22)}$$

en fonction du pH pour $q = 0{,}5$.

On remarque que les courbes obtenues sont analogues à celles de la zone NO de la figure 1 qui, nous l'avons vu, montre la présence du CuR^+ seul.

Pour les mélanges $q = 1$ et $q = 2$, nous avons obtenu des faisceaux de courbes analogues à ceux de la zone OP de la figure 1 ce qui indique la coexistence des deux composés CuR^+ et CuR_2.

On a tracé, d'autre part, sur la figure 6, en fonction du pH et de q, les zones d'existence des différents précipités et complexes susceptibles de se former dans le domaine des concentrations utilisées. Les courbes I et II représentent respectivement les limites inférieures d'existence du complexe CuR^+ seul, et du mélange CuR^+ et CuR_2. Les courbes III et IV montrent les limites de précipitation des hydroxydes CuROH et $Cu(OH)_2$.

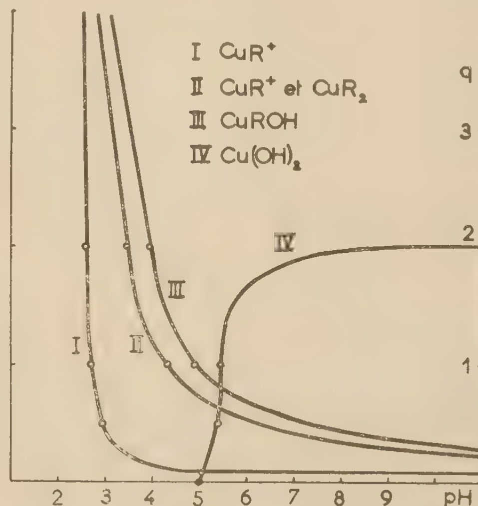


Fig. 6.

3. *Détermination de* (R^-) *et constantes d'équilibre des complexes.*

Dans le mélange $q = 0{,}5$ où seul le complexe CuR^+ existe en quantité appréciable, le calcul de la constante de stabilité k'_1 est immédiat puisque les quantités $(Cu^{++})_{II}$ $(R^-)_{II}$ et (CuR^+) sont connues.

Le tableau I donne les valeurs numériques de ces différentes concentrations; bien qu'elles aient été calculées pour chaque pH de dixième en dixième d'unité, nous ne les avons fait figurer que de deux en deux pour alléger le tableau.

TABLEAU I

Mélange $q = 0,5$; $\mu = \Sigma c_i z_i^2 = 0,10$ M
$a = 12,07.10^{-4}$ M ; $a' = 33,90.10^{-4}$ M ; $t° = 25°$ C ; $K_1 = 4,688.10^{-3}$
$b = 33,33.10^{-4}$ M ; $d = 66,67.10^{-4}$ M ; $y = 0,1665$ N ; $K_2 = 1,791.10^{-10}$

pH	n_{II}cm³	$(Cu^{++})_{II}$	B = (CuR^+)	$(R^-)_{II}$	pk_1
2,70	4,60	64,68.10⁻⁴ N	0,00.10⁻⁴ M	2,03.10⁻¹⁰ M	—
2,90	6,00	63,86 —	0,24 —	3,47 —	7,03
3,00	6,62	63,12 —	0,72 —	4,33 —	7,42
3,20	7,52	60,70 —	2,78 —	6,76 —	7,83
3,40	8,27	57,25 —	5,93 —	9,87 —	8,02
3,60	8,80	53,99 —	8,97 —	14,33 —	8,06
3,80	9,27	50,53 —	12,25 —	19,73 —	8,09
4,00	9,70	46,73 —	15,89 —	25,79 —	8,12
4,20	10,05	43,57 —	18,91 —	32,92 —	8,12
4,40	10,35	40,77 —	21,59 —	40,37 —	8,12
4,60	10,60	38,30 —	23,96 —	47,59 —	8,12
4,80	10,80	36,40 —	25,78 —	53,79 —	8,12
5,00	10,95	34,74 —	27,38 —	59,28 —	8,12
5,20	11,06	33,67 —	28,41 —	63,00 —	8,13
5,40	11,12	33,28 —	28,78 —	71,70 —	8,06

Les valeurs trouvées pour pk'_1 sont remarquablement constantes, puisque pour 18 pH différents, la moyenne obtenue est :

$$pk_1' = 8,11 \pm 0,01.$$

Dans les autres mélanges, le composé CuR^+ se forme d'abord, puis CuR_2 coexiste avec lui lorsque le pH s'élève. On connaît les concentrations $(Cu^{++})_{II}$ et $(R^-)_{II}$ et la quantité B qui représente dans ce cas la somme des concentrations des deux complexes. On peut donc calculer la quantité C définie par la relation (24) et tracer la courbe des variations de C en fonction de $(R^-)_{II}$. Le tableau II donne les valeurs numériques de n_{II}, $(Cu^{++})_{II}$, B, $(R^-)_{II}$ et C trouvées pour le mélange $q = 2$.

Le tracé de la courbe $C = f\,(R^-)_{II}$ donne une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente correspondent à :

$$pk_1' = 8,11 \qquad \text{et} \qquad pk_1' = 15,84.$$

D. — Discussion des résultats.

La méthode des mesures combinées permet de mettre en évidence, dans les conditions expérimen-

TABLEAU II

Mélange $q = 2$; μ moyen $= 0,10$ M
$a = 48,29.10^{-4}$ M ; $a' = 33,90$ — ; $t° = 25°$ C ; $K_1 = 4,688.10^{-3}$
$b = 133,33.10^{-4}$ M ; $d = 66,67$ — ; $y = 0,1665$ N ; $K_2 = 1,791.10^{-10}$

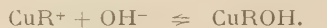
pH	n_{II}cm³	$(Cu^{++})_{II}$	B = (CuR^+) + (CuR_2)	$(R^-)_{II}$	C
2,50	5,35	64,36.10⁻⁴ M	0,00.10⁻⁴ M	4,32.10⁻¹⁰ M	0,00.10⁶
2,60	7,20	63,38 —	0,24 —	5,75 —	6,59 —
2,70	8,80	61,44 —	1,54 —	7,55 —	33.19 —
2,80	10,32	58,86 —	3,52 —	9,80 —	61,00 —
2,90	11,62	55,94 —	5,94 —	12,58 —	84,37 —
3,00	12,82	52,76 —	8,66 —	15,90 —	103,21 —
3,10	13,82	49,57 —	11,47 —	20,05	115,39 —
3,20	14,75	45,84 —	14,86 —	24,95 —	129,90 —
3,30	15,55	41,91 —	18,50 —	30,96	142,52 —
3,40	16,27	37,86 —	22,28 —	38,10 —	154,51 —
3,50	16,92	34,35 —	25,26 —	46,72 —	159,25 —
3,60	17,52	30,43 —	29,27 —	56,91 —	169,00 —
3,70	18,10	26,65 —	32,84 —	68,53 —	179,84 —
3,80	18,65	23,16 —	36,14 —	82,61 —	188,91 —
3,90	19,12	19,81 —	39,32 —	99,55 —	199,39 —
4,00	19,60	16,75 —	42,21 —	118,90 —	211,89 —

tales utilisées, deux complexes cuivriques de la *l*-leucine et deux seulement susceptibles de se former en quantité appréciable : un ion Cu^{++} pouvant être lié soit à un, soit à deux ions négatifs de l'aminoacide selon les équilibres :



$$Cu^{++} + R^- \rightleftharpoons CuR^+ \quad \text{et} \quad Cu^{++} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2.$$

De plus, le composé CuR^+ peut être précipité à l'état d'hydroxyde :



$$CuR^+ + OH^- \rightleftharpoons CuOH\downarrow$$

La justification de cette formule CuROH sera faite ultérieurement pour la norleucine où l'absence de complexe CuR_2 rend la démonstration plus claire.

Les constantes apparentes de stabilité des complexes définies par :

$$\frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} = k_1' \quad \text{et} \quad \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)} = k_2'$$

ont pu être déterminées et les résultats obtenus sont parfaitement concordants pour les différents mélanges étudiés dont la force ionique moyenne est 0,10 M.

$$pk_1' = 8{,}11 \qquad pk_2' = 15{,}84.$$

De plus en utilisant les valeurs de (CuR^+) et (OH^-) déterminées pour le pH le plus voisin possible de l'apparition du précipité CuROH, on a pu calculer l'ordre de grandeur de son produit de solubilité :

$$S = (CuR^+)(OH^-) \simeq 1 \cdot 10^{-13}.$$

Afin de soumettre la méthode des mesures combinées à un examen critique, nous comparerons ultérieurement les résultats obtenus précédemment avec ceux donnés par des méthodes éprouvées : Méthode des variations continues de P. Job — conductimétrie et polarographie.

BIBLIOGRAPHIE : paraîtra dans un prochain article.

N° 88. — ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES AMINO-ACIDES DE LA FAMILLE DES LEUCINES PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

II. — L. Leucine. Méthode des variations continues,

par Pierre BRETTON

[*École Nationale Supérieure de Chimie. Laboratoire de Chimie-Physique.*]

(Manuscrit reçu le 18.6.57*)*

SOMMAIRE

La méthode des variations continues, appliquée en employant des mesures électrométriques et spectrophotométriques, a permis de confirmer les résultats obtenus par la méthode des mesures combinées utilisée précédemment dans l'étude des complexes cuivriques de la *l*-leucine (*).

Après avoir effectué l'étude des complexes de la *l*-leucine en utilisant la méthode des mesures combinées, il était indispensable de vérifier les résultats obtenus en employant d'autres techniques déjà éprouvées. Parmi ces dernières, celle des variations continues nous a paru la plus apte à jouer ce rôle, et c'est pourquoi nous l'avons utilisée en premier.

A. — Principe de la méthode des variations continues.

La méthode des variations continues de P. Job (6,7) a été maintes fois utilisée pour la mise en évidence des complexes, en particulier pour l'étude des complexes de la glycine par Borsook (8), I. Klotz (10) et M. Quintin (9).

Elle consiste à étudier les mélanges constitués par :

x cm³ d'une solution de sel de cuivre de concentration moléculaire a et $(1-x)$ cm³ d'une solution d'aminoacide de concentration moléculaire a, pour toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 1. On opère en présence d'un sel neutre qui ne donne de complexes ni avec les ions cuivriques, ni avec l'aminoacide et dont la concentration c est suffisamment élevée pour que la force ionique μ soit la même dans tous les mélanges.

(*) Voir *Journal de Chimie Physique*.

S'il se forme entre les ions métalliques et l'acide aminé un seul complexe d'après l'équilibre :



$$Cu^{++} + mR^{-} \rightleftharpoons CuR_m + rH^{+} \qquad (29)$$

on montre que la valeur de m peut être déterminée à partir de l'abscisse x_M correspondant au maximum de la courbe des variations de la concentration du complexe en fonction de x par l'expression :

$$m = \frac{1 - x_M}{x_M} \qquad (30)$$

La constante apparente de stabilité k'_m d'un tel complexe peut être calculée par la relation (31) qui fait intervenir notamment la concentration (CuR_m) du complexe, (Cu^{++}) des ions cuivriques non complexés, le nombre m, les constantes de dissociation K_1 et K_2 de l'aminoacide et l'activité des ions hydrogène.

$$k_m' = \frac{(Cu^{++})\,(R^{-})^m}{(CuR_m)} = \frac{(Cu^{++})\,[a(1-x) - m(CuR_m)]^m}{(CuR_m)\left[1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}\right]^m} \qquad (31)$$

Dans ces conditions, il suffit de connaître m et l'une des deux concentrations (Cu^{++}) ou (CuR_m) puisque l'autre s'en déduit par simple différence. Nous avons utilisé successivement ces deux possibilités.

soit en déterminant (Cu^{++}) par électrométrie,
soit en déterminant (CuR_m) par spectrophotométrie.

1. *Mesures électrométriques.*

Les mesures électrométriques ont été effectuées à

l'aide d'une électrode à amalgame de cuivre à 3 %. Si nous considérons les deux chaînes :

$$\text{I. — Amalgame de cuivre} \Big/ \begin{matrix} x \text{ cc } CuSO_4, 2a \text{dans} K_2SO_4, c \\ (2-x) \text{ cc } K_2SO_4, c \end{matrix} \Big/\!\!\Big/ KCl(sat)/Hg_2Cl_2/Hg$$

$$\text{II. — Amalgame de cuivre} \Big/ \begin{matrix} x \text{ cc } CuSO_4, 2a \text{ dans } K_2SO_4, c \\ (1-x) \text{ cc 1-leucine, } 2a \text{ dans } K_2SO_4, c \\ 1 \text{ cc } K_2SO_4, c \end{matrix} \Big/\!\!\Big/ KCl(sat)/Hg_2Cl_2/Hg$$

On montre que, dans les conditions expérimentales utilisées, la concentration des ions cuivriques non complexés de la solution II peut être calculée par l'expression :

$$\log(Cu^{++}) = \log ax + \frac{E_I - E_{II}}{2{,}3026 \frac{RT}{2\mathcal{F}}} \qquad (32)$$

2. *Mesures spectrophotométriques.*

Si un faisceau incident de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traverse une épaisseur donnée de la solution II contenant l'aminoacide, et que l'on mesure au spectrophotomètre l'intensité I de la même radiation dans le faisceau émergent, la densité optique Δ de la solution est définie par :

$$\Delta = \log \frac{I_0}{I} \qquad (33)$$

Étant donné que la solution de *l*-leucine dans le sulfate de potassium n'absorbe pas pour les longueurs d'onde utilisées, la densité optique mesurée pour une épaisseur de solution de 1 cm sera la somme de celles relatives aux ions cuivriques libres et aux complexes colorés; s'il n'y avait pas formation de complexes, la densité optique de la solution serait :

$$\Delta_0 = \varepsilon_0 ax \qquad (34)$$

Par conséquent,

$$\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(CuR) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(CuR_2) + \cdots + (\varepsilon_m - \varepsilon_0)(CuR_m) \qquad (35)$$

$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_m$ étant respectivement les coefficients d'extinction moléculaire des ions cuivriques et des complexes $CuR, \ldots, CuR_m$.

S'il existe une zone de pH dans laquelle l'un des complexes, CuR_m par exemple, est largement prédominant, et qu'on se place à une longueur d'onde telle que toutes les quantités $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ soient voisines de zéro sauf $(\varepsilon_m - \varepsilon_0)$, la quantité $\Delta - \Delta_0$ sera maximum ou minimum en fonction de x en même temps que (CuR_m) et dans ces conditions, l'abscisse correspondante sera reliée à m par la relation (30).

B. — Appareillage et produits.

Les pH des solutions sont mesurées à l'aide d'un pH mètre Radiometer type 22 dont la précision est 0,05 unité pH et ajustée avec une ou deux gouttes d'H_2SO_4 ou de KOH de concentration convenable.

1. *Électrométrie.*

Les mesures électrométriques sont faites à l'aide d'un montage classique d'opposition utilisant un potentiomètre AOIP au 1/10e de millivolt et d'un galvanomètre de même marque de sensibilité 3.10^{-9} ampère par mm.

La cellule de mesure est constituée par l'électrode à amalgame de cuivre reliée, par l'intermédiaire de siphons et d'un vase contenant KCl saturé, à une électrode de référence (électrode au calomel à KCl saturé). L'ensemble est plongé dans un thermostat à eau dont la température est maintenant constante à 25 ± 0,1° C par une résistance électrique couplée avec un autorégulateur SERVO-CONTACT et un thermomètre à contact VERTEX au 1/20e de degré.

Avant chaque mesure, les solutions à étudier sont débarassées de l'oxygène par barbottage prolongé d'azote spécial R purifié sur colonne à hydrosulfite et lavé dans des colonnes à acide sulfurique et eau.

L'amalgame de cuivre est changé à chaque mesure et lavé plusieurs fois avec de l'eau puis avec la solution à étudier. Pour chaque solution, on attend que l'électrode soit à l'équilibre, ce qui peut être assez long en milieu neutre ou légèrement alcalin.

2 *Spectrophotométrie.*

Les mesures d'absorption sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman type DU, en réglant la largeur de la fente au minimum d'ouverture compatible avec les longueurs d'onde utilisées. On a employé, suivant la concentration des solutions, des cuves de 1 ou 10 cm et les résultats ont été rapportés à une épaisseur de 1 cm.

3. *Produits utilisés.*

Les produits utilisés, sulfate cuivrique à 5 molécules d'eau, sulfate et chlorure de potassium, sont des produits RP pour analyse et recristallisés plu-

sieurs fois. La *l*-leucine est le produit biologique HOFMAN-LAROCHE. Le mercure utilisé pour la confection de l'amalgame de cuivre et pour celle de l'électrode de référence a été distillé après purification électrolytique et lavage dans une colonne d'acide nitrique à 10 %. Sa pureté a été vérifiée spectrographiquement.

C. — Résultats obtenus par les mesures électrométriques.

Les mesures ont été effectuées sur des séries de solutions à différents pH : 2,10 — 2,85 — 3,10 — 3,20 — 3,75 — 4,20 — 4,50 — 5,00 — 5,60 — 6,00 — 6,15 — 6,40 — 6,80 — 6,90 — 7,35 — 8,20 — 8,30 — 8,60 — 8,80.

Toutes les séries jusqu'à pH = 4,50 comprennent des solutions telles que $a = 100.10^{-4}$ M. A partir de pH = 5,00 nous avons dû diminuer la concentration a car il apparaît pour des pH plus alcalins un phénomène de précipitation qui est retardé lorsque les concentrations en sulfate de cuivre et en *l*-leucine sont plus faibles; cette précipitation s'étend de proche en proche lorsque le pH augmente depuis le mélange $x = 0,9$ jusqu'au mélange $x = 0,1$, qu'elle atteint pour pH = 8,90 environ.

De ce fait, $a = 50.10^{-4}$ M pour toutes les séries entre pH = 5,00 et 6,00. Au delà, $a = 25.10^{-4}$ M. Par contre la concentration c reste la même pour tous les pH : $c = 50.10^{-2}$ M.

On doit noter d'autre part que l'oxydation de l'amalgame de cuivre se fait de plus en plus facilement au fur et à mesure que le pH de la solution augmente. Les mesures sont, de ce fait, beaucoup plus délicates dès pH = 6. Pour un même pH, l'oxydation est moins rapide si un aminoacide est présent dans la solution de sulfate de cuivre; ce ralentissement dépend de la nature de l'aminoacide; il est plus grand avec l'isoleucine qu'avec la *l*-leucine ou la norleucine.

1. *Mesures effectuées de* pH = 2 à pH = 6,15.

Pour toutes les séries de mesures effectuées, les courbes

$$E_I = f(\log x) \qquad \text{et} \qquad E_{II} = f(\log x)$$

ont l'allure de celles représentées par la figure 7. On a vérifié que toutes les droites E_I ont une pente rigoureusement égale à $-2,3026 \frac{RT}{2\mathcal{F}}$. Nous n'avons fait les calculs que lorsque les différences $E_I - E_{II}$ étaient suffisamment grandes pour que les erreurs soient minimes.

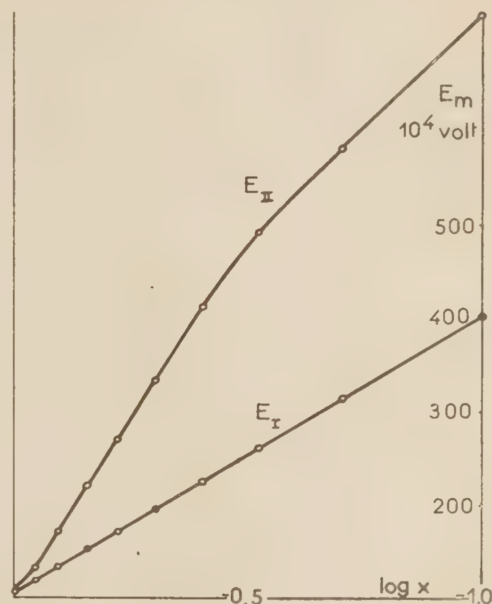


Fig. 7.

La figure 8 qui représente à titre d'exemple la variation de la concentration du complexe formé

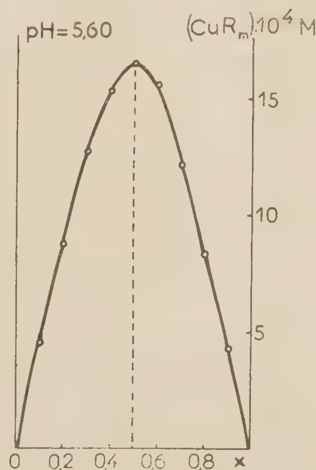


Fig. 8.

en fonction de x pour la série à pH = 5,60, montre que (CuR_m) est maximum pour $x = 0,5$, ce qui correspond, d'après la relation (30), à $m = 1$.

Il en est de même pour toutes les séries jusqu'à pH = 6,15.

Le tableau III donne l'ensemble des résultats

numériques obtenus à différents pH, et notamment le facteur

$$A = 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}$$

calculé en utilisant les valeurs de K_1 et K_2 données par SMITH ([5]), la concentration (Cu^{++}) des ions cuivriques libres d'après l'équation (32), celle (CuR_m) du complexe, obtenue par différence, et la constante k'_m donnée par l'équation (31) en faisant $m = 1$.

L'ensemble des résultats numériques et graphiques obtenus dans cette zone de pH paraît donc indiquer la formation d'un complexe de type CuR.

2. *Mesures effectuées de* pH = 6,40 à pH = 8,80.

Pour des pH plus élevés que 6,15, il n'est plus possible de tracer la courbe complète représentant les variations de la concentration du complexe en

TABLEAU III

$\mu = 3$ M $= \Sigma c_i z_i^2$	x	$(Cu^{++}).10^4$ mol.g/l	$(CuR_m).10^4$ mol.g/l	pk'_m	pk'_m moyen
—	—	—	—	—	—
	0,1	0,93	0,97	1,14	
pH 3,20	0,2	18,35	1,65	1,12	
	0,3	27,75	2,25	1,14	
t° = 25° C	0,4	37,29	2,71	1,16	
	0,5	47,34	2,66	1,13	1,13 ± 0,02
A = 1,141	0,6	57,70	2,30	1,08	
	0,7	67,85	2,15	1,11	
m = 1	0,8	78,15	1,85	1,17	
	0,9	88,61	1,39	(1,31)	
	1,0	100,00	0,00		
	0,1	7,67	2,33	1,56	
pH = 3,75	0,2	15,95	1,05	1,54	
	0,3	24,68	5,32	1,54	
t° = 25° C	0,4	33,69	6,31	1,56	
	0,5	43,11	6,89	1,59	1,54 ± 0,02
A = 1,038	0,6	53,79	6,21	1,55	
	0,7	64,74	5,26	1,53	
m = 1	0,8	76,34	3,66	1,48	
	0,9	87,23	2,77	(1,65)	
	0,1	4,23	5,77	(2,21)	
pH = 4,20	0,2	10,54	9,46	(2,11)	
	0,3	17,92	12,08	2,07	
t° = 25° C	0,4	26,24	13,76	2,06	
	0,5	36,03	13,97	2,04	2,02 ± 0,03
A = 1,014	0,6	1,17	12,53	1,99	
	0,7	58,95	11,05	2,00	
m = 1	0,8	72,28	7,72	1,96	
	0,9	85,21	4,79	2,04	
	0,1	0,96	4,04	(3,02)	
pH = 5,00	0,2	2,47	7,53	(2,97)	
	0,3	5,11	9,89	2,89	
t° = 25° C	0,4	8,61	11,39	2,86	
	0,5	13,08	11,92	2,85	2,87 ± 0,02
A = 1,002	0,6	17,92	12,02	2,93	
	0,7	25,42	9,58	2,84	
m = 1	0,8	32,91	7,09	2,87	
	0,9	41,30	3,70	2,84	
	0,1	0,40	4,60	(3,45)	
pH = 5,60	0,2	1,23	8,77	3,36	
	0,3	2,32	12,68	3,39	
t° = 25° C	0,4	4,68	15,32	3,35	
	0,5	8,51	16,49	3,36	3,35 ± 0,03
A = 1,000	0,6	14,40	15,60	3,39	
	0,7	22,79	12,21	3,28	
m = 1	0,8	31,64	8,36	3,31	
	0,9	40,60	4,40	(3,26)	
	0,1	0,03	2,47	(4,62)	
pH = 6,15	0,2	0,15	4,85	(4,37)	
	0,3	0,52	6,98	4,10	
t° = 25° C	0,4	1,12	8,58	3,97	
	0,5	3,19	9,31	3,96	4,02 ± 0,06
A = 1,000	0,6	6,31	8,69	4,02	
	0,7	10,53	6,97	4,09	
	0,8	15,34	4,66	3,95	
	0,9	20,17	2,33	3,83	

fonction de x car le nombre des solutions limpides est d'autant plus restreint que le pH est plus élevé. On remarque d'autre part que les valeurs de pk'_m calculées d'après l'équation (31) en faisant $m = 1$ varient régulièrement dès pH = 4,20 pour les solutions qui contiennent un fort excès de *l*-leucine par rapport aux ions cuivriques. C'est pourquoi nous avons calculé les valeurs de pk'_m d'après les mesures faites sur les solutions où $x = 0,1$, en faisant $m = 2$ dans la relation (31) depuis pH = 4,20 jusqu'à pH = 8,80. Le tableau IV donne les résultats obtenus. Il est intéressant de constater que les valeurs obtenues pour pk'_m sont proportionnelles aux pH.

$m = 1$ peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{k_m'} = \frac{1}{k_1'} \cdot \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{1}{k'} \qquad (38)$$

Par conséquent, si la courbe

$$pk_m' = f(\mathrm{pH})$$

est une droite parallèle à l'axe des abscisses, le complexe CuR^{++} existe seul. Si cette courbe est une droite de pente égale à l'unité, le complexe CuR^+ existe seul, car (38) devient :

$$pk_m' = pk_1' - pK_2 + \mathrm{pH} \qquad (39)$$

TABLEAU IV

$x = 0,1$ $t^\circ = 25^\circ$ C $\mu = \Sigma c_i z_i^2 = 3$ M $m = 2$

pH	a mol.g/l	(Cu^{++}) mol.g/l	(CuR_m) mol.g/l	$A(R^{\pm})$.M mol.g/l	pk'_m
—	—	—	—	—	—
4,20	100.10⁻⁴	4,23.10⁻⁴	5,77.10⁻⁴	78,46.10⁻⁴	4,34
4,50	100 —	1,94 —	8,06 —	73,88 —	4,88
5,00	50 —	0,96 —	4,04 —	36,92 —	5,49
5,60	50 —	0,40 —	4,60 —	35,80 —	5,95
6,15	25 —	3,00.10⁻⁶	2,47 —	17,56 —	7,43
6,40	25 —	3,56.10⁻⁷	2,50 —	17,50 —	8,35
6,80	25 —	8,20.10⁻⁸	2,50 —	17,50 —	9,00
6,90	25 —	2,90.10⁻⁸	2,50 —	17,50 —	9,45
7,35	25 —	5,20.10⁻⁹	2,50 —	17,50 —	10,20
8,20	25 —	2,20.10⁻¹⁰	2,50 —	17,50 —	11,60
8,30	25 —	1,20.10⁻¹⁰	2,50 —	17,50 —	11,87
8,60	25 —	2,30.10⁻¹¹	2,50 —	17,50 —	12,63
8,80	25 —	6,00.10⁻¹²	2,50 —	17,50 —	13,22

3. *Interprétation des résultats.*

Nous venons de montrer que pour tous les mélanges ayant un excès de sulfate de cuivre par rapport à la *l*-leucine, c'est-à-dire pour $x \geqslant 0,5$, on a prédominance du complexe de type CuR de pH = 3,00 à pH = 6,15 ; au contraire, pour les mélanges où la quantité de *l*-leucine est très supérieure à celle du sulfate de cuivre, c'est-à-dire pour $x = 0,1$ et pour des pH supérieurs à 4, la présence d'un deuxième composé de type CuR_2 est probable. Mais on ne peut dire *a priori* si ces complexes sont formés avec les ions $R^\pm$ ou R^- de l'acide aminé. Cette ambiguïté peut toutefois être levée de la manière suivante :

a) *Complexe du type* CuR. — Les deux composés susceptibles de se former entre un ion cuivrique et un groupement aminoacide sont CuR^+ et CuR^{++} dont les constantes apparentes de stabilité sont respectivement

$$k_1' = \frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} \quad (36) \qquad \text{et} \qquad k' = \frac{(Cu^{++})(R^\pm)}{(CuR^{++})} \quad (37)$$

Si l'on admet la coexistence de ces deux complexes, la quantité (CuR_m) représente en fait la somme de leurs concentrations et la constante k'_m calculée pour et l'ordonnée à l'origine permet de calculer pk'_1. La courbe que l'on construit à partir des données du tableau III, montre que dans toute la zone de pH étudiée, c'est cette dernière hypothèse qui est vérifiée. Il faut donc conclure que pour tous les mélanges où il y a un excès de sulfate de cuivre par rapport à la leucine et de pH = 3 à pH = 6,15, le complexe se forme suivant la réaction :



$$Cu^{++} + R^- \rightleftharpoons CuR^+$$

et sa constante de stabilité est, pour une force ionique $\mu = \Sigma c_i z_i^2 = 3$ M

$$pk_1' = 7,55.$$

b) *Complexe ce type* CuR_2. — Les trois composés susceptibles de se former entre un ion cuivrique et deux groupements aminoacide sont CuR_2, CuR_2^+, CuR_2^{++}, dont les constantes apparentes de stabilité sont respectivement :

$$k_2' = \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)} \qquad (40)$$

$$k'_3 = \frac{(Cu^{++})(R^-)(R^\pm)}{(CuR_2^+)} \qquad (41)$$

$$k'_4 = \frac{(Cu^{++})(R^\pm)^2}{(CuR_2^{++})} \qquad (42)$$

Un raisonnement analogue au précédent montre que si ces trois complexes coexistent, la constante k'_m calculée pour $m = 2$ peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{k_m'} = \frac{1}{k_2'} \cdot \frac{K_2^2}{[H^+]^2} + \frac{1}{k_3'} \cdot \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{1}{k_4'} \qquad (43)$$

Par conséquent, si la courbe $pk'_m = f(\text{pH})$ est une droite parallèle à l'axe des abscisses, le complexe CuR_2^{++} existe seul. Si c'est une droite de pente 1, el composé CuR_2^+ est seul présent dans la solution. Si c'est une droite de pente 2, c'est le complexe non chargé qui s'est formé, l'équation (43) se réduisant à :

$$pk_m' = pk_2' - 2pK_2 + 2pH \qquad (44)$$

La courbe construite à partir des données du tableau IV, montre sans ambiguïté que cette dernière hypothèse est valable pour toute la zone de pH étudiée.

On peut donc conclure que pour tous les mélanges où la *l*-leucine est en excès par rapport au cuivre, et pour pH $\geqslant$ 4,20, le complexe se forme suivant la réaction :



$$Cu^{++} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2$$

et sa constante de stabilité, pour une force ionique $\mu = 3$ M, est telle que :

$$pk_2' = 15{,}00.$$

D. — Résultats obtenus à partir des mesures spectrophotométriques.

Avant toute mesure sur les mélanges étudiés, nous nous sommes assurés que les solutions de sulfate de cuivre seul suivent la loi de Beer (11) et que, aux concentrations et pour les longueurs d'onde utilisées, leur absorption n'est affectée ni par la présence du sulfate de potassium, ni par la variation du pH. Nous avons aussi calculé, à partir de mesures d'absorption effectuées sur des solutions à pH = 3,15, 4,50 et 5,00, les valeurs du coefficient d'extinction moléculaire ε_0 de l'ion cuivrique (tableau V).

Nous avons vérifié d'autre part que les mélanges de *l*-leucine et de sulfate de potassium n'absorbent pas dans la zone du spectre utilisée.

Les mesures ont été effectuées à différents pH :

1,50, 2,50, 3,20, 4,50 } avec $a = 100 . 10^{-4}$ M

5,00, 5,60 } avec $a = 50 . 10^{-4}$ M

6,15, 6,40, 6,80, 6,90, 12,0 } avec $a = 25 . 10^{-4}$ M

1. *Mesures effectuées de* pH = 1,50 *à* pH = 3,0.

Pour toutes les solutions étudiées de pH = 1,50 à pH = 3,0, si l'on construit les courbes

$$\Delta = f(\lambda)$$

et

$$\Delta - \Delta_0 = f(x)$$

on constate qu'elles sont identiques à celles des solutions ne contenant que du sulfate de cuivre. Il ne se forme donc aucun composé absorbant entre les ions cuivriques et la *l*-leucine dans la zone des pH inférieurs à 3, ce qui confirme les résultats obtenus par les mesures électrométriques.

2. *Mesures effectuées à des* pH *supérieurs à* 6,20.

Pour les solutions dont le pH est supérieur à 6,20, il n'est plus possible d'étudier l'absorption dans tous les mélanges, car les phénomènes de précipitation viennent fausser les mesures, puisque les solutions ne sont plus limpides.

Cependant, si on construit les courbes $\Delta = f(\lambda)$ pour les mélanges $x = 0{,}1$ et pour différents pH, on remarque (fig. 9) qu'elles sont superposables. Le maximum d'absorption est situé à 620 mμ, valeur très différente de celle (820 mμ) obtenue pour le

TABLEAU V

Cuves de 1 cm (Cu++) = 100.10⁻⁴

λ(mμ)	Δ_0	ε_0	λ	Δ_0	ε_0	λ	Δ_0	ε_0
400	0,0000	0,00	640	0,0250	2,50	820	0,1225	12,25
500	0,0015	0,15	660	0,0390	3,90	840	0,1192	11,92
520	0,0023	0,23	680	0,0550	5,50	860	0,1150	11,50
540	0,0031	0,31	690	0,0623	6,23	880	0,1100	11,00
560	0,0044	0,44	700	0,0710	7,10	900	0,1047	10,47
580	0,0060	0,60	710	0,0760	7,60	920	0,0982	9,82
590	0,0074	0,74	720	0,0864	8,64	940	0,0915	9,15
600	0,0090	0,90	740	0,1025	10,25	960	0,0852	8,52
610	0,0117	1,17	760	0,1125	11,25	980	0,0795	7,95
620	0,0155	1,55	780	0,1190	11,90	1 000	0,0743	7,43
630	0,0200	2,00	800	0,1230	12,30	1 040	0,0656	6,56
						1 080	0,0590	5,90

sulfate de cuivre. Étant donné que les mesures électrométriques nous ont montré que les ions cuivriques non complexés sont en quantité négligeable dans cette zone de pH, on peut en conclure qu'il n'existe

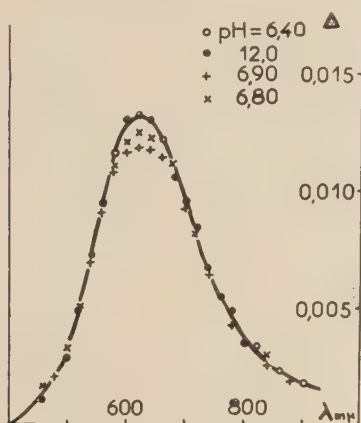


Fig. 9.

dans ces mélanges qu'un seul composé défini, vraisemblablement CuR_2, qui suit la loi de BEER et dont la concentration est égale à celle du cuivre total, c'est-à-dire $2{,}5 . 10^{-4}$ M. Il est donc possible de calculer, pour chaque longueur d'onde, la valeur ε_2 du coefficient d'extinction moléculaire de ce complexe (tableau VI). On remarque que pour 820 mμ

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_2.$$

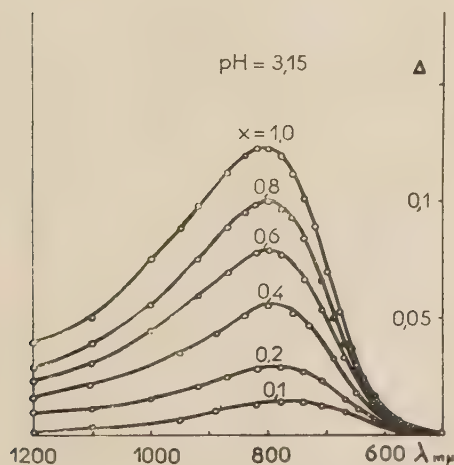


Fig. 10.

Autrement dit, pour cette longueur d'onde le terme $(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)$ (CuR_2) de la relation 35 est négligeable.

3. *Mesures effectuées à des* pH *compris entre* 3 *et* 6,20.

Les courbes d'absorption, construites à partir des valeurs de la densité optique des solutions montrent

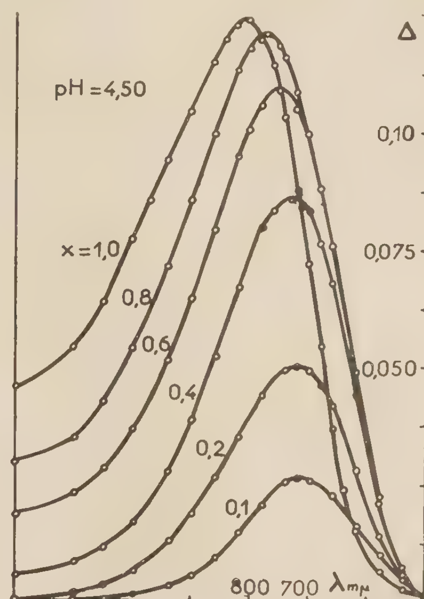


Fig. 11.

(fig. 10, 11 et 12) que pour un pH donné, le maximum de la densité optique est obtenu pour des longueurs d'onde de plus en plus faibles lorsque x

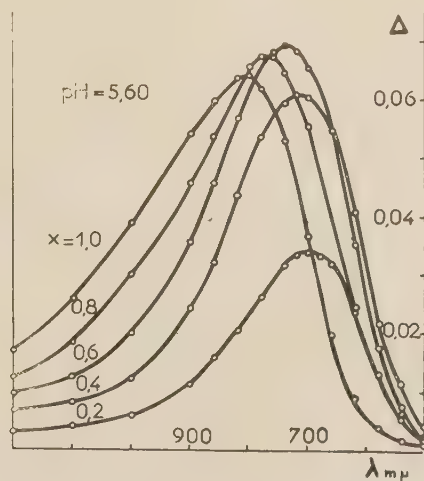


Fig. 12.

décroît de 0,9 à 0,1 ; d'autre part, pour un mélange déterminé, $x = 0{,}5$ par exemple, ce maximum se

TABLEAU VI

Valeurs de $\Delta . 10^4$ $a = 25.10^{-4}$ M Cuves de 1 cm d'épaisseur

λ(mμ)	pH = 6,40	pH = 6,80	pH = 6,90	pH = 12	Δ moyen	ε_2 moyen
400	8	15	14,5	8	0	0,0
440	—	—	—	—	7	2,80
460	10,5	17	17	—	13	5,20
480	18	23	21	—	21	8,40
500	29	33	31	65	32	12,80
520	47	50	49	80	50	20,00
540	70	71	70	95	73	29,20
560	95	93	90	110	96	38,40
580	115	110	107	120	118	47,20
600	130	120	116	130	128	51,20
620	133	124	118	130	132	52,80
640	130	122	116	130	128	51,20
660	121	120	114	125	121	48,40
680	108	111	105	105	111	44,40
700	95	98	92	95	95	38,00
720	80	84	76	85	79	31,60
740	68	72	64	70	65	26,00
760	58	60	51	55	55	22,00
780	50	49	43	45	46	18,40
800	43	41	35	35	39	15,60
820	36	36	31	25	33	13,20
840	31	32	26	—	28	11,20
860	25	26	23	20	24	9,60
880	22	22	20	—	21	8,40
900	20	18	17,5	10	19	7,60

déplace également vers les petites longueurs d'onde lorsque le pH croît.

De plus, si on trace, pour chaque longueur d'onde, les courbes $\Delta - \Delta_0 = f(x)$ on remarque qu'elles présentent toutes entre pH = 3,15 et 4,50, un maximum pour $x = 0,5$ (fig. 13). Ceci indique, d'après la relation (30), la présence d'un complexe de type CuR.

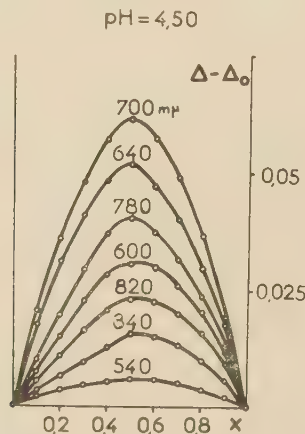


Fig. 13.

Au contraire, à partir de pH = 5,00, la position du maximum varie avec la longueur d'onde et se déplace de $x = 0,5$ à $x = 0,33$ environ lorsque la longueur d'onde passe de 680 à 500 mμ (fig. 14). Ceci dénote la coexistence de plusieurs complexes. Étant donné que cette zone de pH est comprise entre deux régions où les complexes CuR et CuR_2 prédominent respectivement, il semble normal de conclure à la coexistence des composés CuR et CuR_2 entre pH = 5 et pH = 6,20.

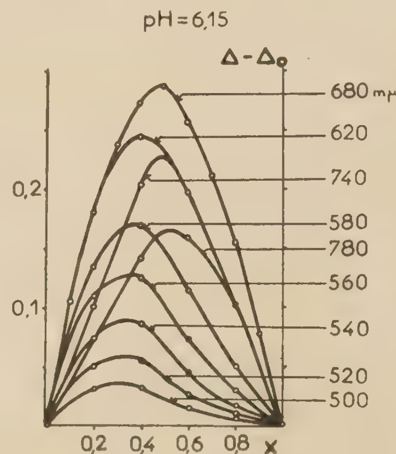


Fig. 14.

4. *Interprétation des résultats.*

Les résultats précédents nous ont montré la présence de deux complexes des types CuR et CuR_2. Par conséquent la relation, (35) se réduit à :

$$\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)\,(\mathrm{CuR}) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)\,(\mathrm{CuR_2}) \quad (45)$$

Or nous avons remarqué que pour une longueur d'onde de 820 mμ, $\varepsilon_2 = \varepsilon_0$. A cette condition :

$$\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\mathrm{CuR})$$

et la relation (31) donne, en posant :

$$A = 1 + \frac{[\mathrm{H}^+]}{\mathrm{K}_1} + \frac{\mathrm{K}_2}{[\mathrm{H}^+]}$$

$$pk_{m}' + \log(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = \log(\Delta - \Delta_0) + \log A - \log(\mathrm{Cu}^{++}) - [\log a(1 - x) - (\mathrm{CuR})] \quad (46)$$

Tout le second membre est connu, soit par électrométrie, soit par spectrophotométrie; pour un pH donné, pour chaque longueur d'onde et chaque valeur de x, la quantité $pk_m' + \log(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$ peut donc être calculée. Le résultat de ce calcul fait pour $x = 0{,}5$ et $\chi = 820$ mμ est donné dans le tableau VII.

TABLEAU VII

pH	$\Delta - \Delta_0$	log (Cu^{++})	log A	log [$a(1-x) - (\mathrm{CuR})$]	$pk_m + \log(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$
3,15	35.10^{-4}	— 2,32476	0,05729	— 2,32477	2,25
4,50	230 —	— 2,54171	0,00303	— 2,54166	3,45
5,00	170 —	— 2,88342	0,00087	— 2,88339	4,00
5,60	175 —	— 3,06985	0,00000	— 3,06985	4,38
6,15	100 —	— 3,49631	0,00000	— 3,49631	5,00

La courbe

$$pk_{m}' + \log(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = f(\mathrm{pH})$$

est une droite de pente égale à 1. D'après le raisonnement fait précédemment pour l'étude électrométrique, cela signifie que le complexe est formé entre un ion cuivrique et un ion négatif de la *l*-leucine.

On ne peut toutefois pas atteindre la constante d'équilibre k'_1 du complexe CuR^+ car la valeur de ε_1 n'est pas connue. Par contre, si l'on admet la valeur de pk'_1 donnée par l'électrométrie, il est possible de calculer le coefficient d'extinction moléculaire ε_1 du complexe à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite. On trouve :

$$\varepsilon_1 = 24{,}85 \quad \text{pour} \quad \lambda = 820 \text{ m}\mu.$$

Si nous considérons maintenant les mélanges $x = 0{,}1$ dans lesquels le complexe CuR_2 prédomine puisqu'il y a un gros excès de *l*-leucine par rapport au sel de cuivre, le terme $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$ (CuR) de la relation (45) est faible, et il devient tout à fait négligeable si on place à une longueur d'onde de 560 mμ pour laquelle $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 0$.

Dans ces conditions, $\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(\mathrm{CuR}_2)$ et la relation (31) donne, pour $m = 2$:

$$pk_{m}' + \log(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) = \log(\Delta - \Delta_0) + 2\log A - \log(\mathrm{Cu}^{++}) - 2\log[a(1 - x) - 2(\mathrm{CuR}_2)] \quad (47)$$

Tout le second membre de cette équation est connu, soit par électrométrie, soit par spectrophotométrie, et les valeurs de $pk'_m + \log(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)$ sont données par le tableau VIII pour les mélanges où $x = 0{,}1$ et $\lambda = 560$ mμ.

La courbe des variations de cette quantité en fonction du pH est une droite de pente 2, ce qui signifie, d'après le raisonnement fait précédemment pour l'électrométrie, que le complexe est formé entre un atome de cuivre et deux ions négatifs de la *l*-leucine.

En utilisant les valeurs de ε_0 et de ε_2 pour cette longueur d'onde, et l'ordonnée à l'origine de la droite, on obtient :

$$pk_2' = 14{,}97 \quad \text{pour une force ionique } \mu = 3\mathrm{M}$$

Cette valeur concorde très bien avec celle obtenue à partir des mesures électrométriques.

De plus, on peut connaître, pour un mélange déterminé, les variations des concentrations des ions cuivriques et des complexes CuR^+ et CuR_2 en fonction du pH. En effet, les mesures électrométriques donnent (Cu^{++}) et les mesures spectrophotométriques effectuées pour $\lambda = 820$ mμ pour laquelle ε_2 et ε_0 sont égaux, permettent de calculer :

$$(\mathrm{CuR}^+) = \frac{\Delta - \Delta_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}$$

tandis que (CuR_2) sera déterminé par différence.

TABLEAU VIII

$x = 0{,}1$ $\lambda = 560$ mμ

pH	$\Delta - \Delta_0$	log (Cu^{++})	log A	log [$a(1-x) - 2(\mathrm{CuR}_2)$]	$pk_m' + \log(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)$
4,50	70.10^{-4}	— 3,71186	0,00303	— 2,13147	5,82
5,00	60 —	— 4,01967	0,00087	— 2,43274	6,67
6,15	75 —	— 5,53087	0,00000	— 2,75548	8,92
6,40	95 —	— 6,43774	0,00020	— 2,75696	9,92

TABLEAU IX

pH	ax.10^4 M	$(\Delta - \Delta_0).10^4$	(CuR) %	(Cu^{++}) %	(CuR_2) %
—	—	—	—	—	—
3,15	30	44	9,2	92,5	0
3,75	30	—	—	82,2	—
4,18	30	—	—	59,7	—
5,00	15	140	58,6	34,0	7,4
5,60	15	125	52,3	15,4	32,30
6,15	7,5	40	33,5	6,9	59,6

Le tableau IX donne les résultats obtenus pour $x = 0{,}3$; ils ont été reportés sur les courbes de la figure 15.

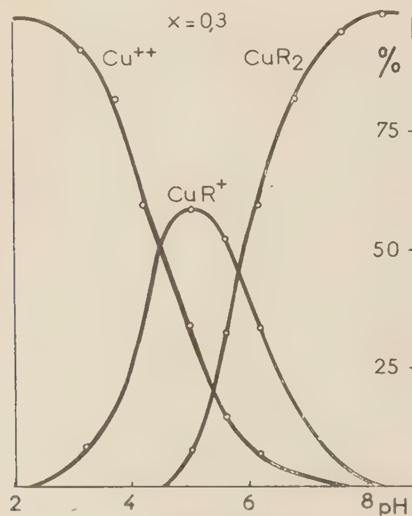


Fig. 15.

On voit que la concentration du complexe CuR^+ croît d'abord avec le pH, passe par un maximum vers pH = 5,00, puis diminue tandis que celle du complexe CuR_2 croît jusqu'à atteindre 100 % du cuivre initial pour des pH élevés.

E. — Conclusions.

Les mesures électrométriques et spectrophotométriques effectuées sur des mélanges sulfate de cuivre *l*-leucine donnent des résultats qui concordent aussi bien entre eux qu'avec ceux donnés par la méthode des mesures combinées.

Deux complexes CuR^+ et CuR_2, formés entre le cuivre et l'ion négatif de l'aminoacide ont été mis en évidence, et leurs constantes apparentes de stabilité sont respectivement, pour une force ionique μ de 3 M :

$pk_1' = 7{,}55$ (électrométrie)

$pk_2' = 15{,}00$ (électrométrie)

$pk_2' = 14{,}97$ (spectrophométrie)

Pour obtenir ces résultats, nous avons été contraints de nous placer dans des conditions telles que l'un des composés prédomine largement par rapport à l'autre ce qui limite l'emploi de cette méthode qui, par ailleurs, ne permet pas de préciser la nature des précipités formés. Nous poursuivrons l'étude des complexes du cuivre et de la *l*-leucine à l'aide de la conductimétrie et de la polarographie.

* * *

La BIBLIOGRAPHIE paraîtra dans un prochain article.

ANALYSE DES LIVRES REÇUS

La Chimie nucléaire et ses applications par M. HAÏSSINSKY. 652 pages, 136 figures et tableaux, Broché 5 000 fr. Cartonné toile 5 600 fr. Masson et Cie éditeurs, 1957.

« La Chimie nucléaire et ses applications » par M. HAÏSSINSKY vient remplir une lacune : jamais encore aucun ouvrage n'avait rassemblé et traité dans le sens chimique les très nombreux phénomènes qui peuvent être placés sous le vocable général de « chimie nucléaire », bien qu'étant aussi différents l'un de l'autre que les réactions de désintégration après fission et la radiolyse de solutions aqueuses ou la séparation isotopique et l'emploi des indicateurs radioactifs.

Ce livre, écrit avec un grand souci de clarté et un talent didactique certain, est un traité utilisable par les spécialistes (il contient plusieurs milliers de références bibliographiques) en même temps qu'il constitue une excellente initiation pour tous ceux qu'intéresse cette vaste science nouvelle.

Pour aborder les phénomènes de la chimie nucléaire, une introduction historique est nécessaire; celle-ci a été agrémentée de reproductions de pages de cahiers de laboratoire de Pierre et Marie CURIE, de notes de RUTHERFORD, de photos de l'expérience fondamentale d'Henri BECQUEREL. Elle résume brièvement les grandes étapes de la recherche nucléaire, depuis la découverte de la radioactivité jusqu'à celle de la fission de l'uranium et la construction des accélérateurs géants.

Dans une première partie, l'auteur étudie les particules fondamentales et les noyaux, les transformations radioactives spontanées, les différentes espèces de réactions nucléaires, le phénomène de fission et ses théories, les réacteurs nucléaires (avec un bref aperçu de quelques-uns des réacteurs existant dans le monde en 1957), les propriétés des radioéléments naturels et des transuraniens. Au cours de ces derniers chapitres certaines données concernant le technétium, le prométhéum, l'astate et les transuraniens sont rassemblées pour la première fois, à côté des applications géochimiques, géophysiques et astrophysiques de la radioactivité.

Puis on aborde l'étude de l'action chimique des radiations ionisantes et, en particulier, la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses, la radiolyse des composés organiques, l'action des radiations sur les solides, la fluorescence et la coloration dues aux radiations.

Enfin, une dernière partie concerne les applications de la chimie nucléaire, après étude de la séparation des isotopes, de leur préparation, des méthodes utilisant les indicateurs radioactifs. L'emploi des indicateurs, les applications électrochimiques, analytiques, biochimiques et techniques et industrielles sont traitées.

A l'époque où le développement des sciences nucléaires peut apporter des changements considérables à notre vie, où leurs applications modifient les perspectives dans un grand nombre de sciences et d'industries, nul doute que cet ouvrage fondamental connaîtra en France et à l'étranger un succès mérité.

Marie-Élisa COHEN.

Instrumental analysis, par P. DELAHAY, Mac Millan Company, Éditeur, 1957, 384 pages, 137 figures, 24 tableaux. Prix : 7,90 dollars.

Cet ouvrage est le texte d'un cours de méthodes physiques appliquées à l'analyse chimique, professé par P. DELAHAY à la Louisiana State University.

Les méthodes étudiées sont classées en 3 groupes. Le premier comprend les méthodes dérivées de l'électrochimie : potentiométrie, polarographie, ampèrométrie, conductimétrie ordinaire et à haute fréquence, séparations et dosages électrolytiques.

Le deuxième est constitué par les méthodes spectrographiques : spectrographie d'émission, spectrométrie d'absorption, fluorométrie, turbidimétrie, etc..., spectroscopie Raman, analyse par les rayons X.

A la 3e partie appartiennent les méthodes diverses, essentiellement spectrométrie de masse, méthodes basées sur la radioactivité.

Pour chacune, l'auteur rappelle les principes de base avec concision et montre l'application aux mesures, les montages possibles avec des schémas clairs, les différentes sources d'erreur.

Chaque chapitre est suivi d'une bibliographie sommaire et d'exercices numériques bien gradués.

Enfin un dernier chapitre rassemble un certain nombre de suggestions de manipulations simples.

Ce livre constitue une excellente initiation à toutes ces méthodes de laboratoire.

Marie-Élisa Cohen.

Lehrbuch der Elektrochemie, par Gustav Kortüm, 2e édition 564 pages, 151 figures, 69 tableaux; 1 vol. relié, DM. 35,80, Verlag Chemie, 1957.

La deuxième édition allemande de ce traité d'électrochimie a été entièrement revue et mise à jour. La première avait paru en 1948; elle avait été suivie d'une adaptation en langue anglaise par O'M. Bockris en 1951. Cette réédition constitue le plus sûr témoignage du succès rencontré par les publications antérieures, bien connues des électrochimistes français, et nous nous contenterons de préciser quelles sont les modifications principales par rapport à la version anglaise.

Bockris avait apporté un certain nombre de changements importants, ajoutant, en particulier, tout un chapitre sur les techniques expérimentales de l'électrochimie et plus de 160 pages de données numériques sur des constantes physiques et les propriétés des électrolytes et des solutions électrolytiques, sans compter une centaine de problèmes avec leurs solutions. Aucune de ces additions n'a été maintenue et l'auteur s'est cru autorisé à une telle suppression, compte tenu de la publication par B. E. Conway des « Electrochemical Data ». On trouvera seulement en appendice quelques tableaux rassemblant des données numériques fondamentales.

On trouve, par contre, deux nouveaux chapitres consacrés, l'un à l'association et à la dissociation incomplète des électrolytes forts, l'autre aux applications des processus électrochimiques : éléments galvaniques, applications analytiques, problèmes de la galvanotechnique, corrosion.

L'ensemble des autres chapitres a été maintenu, non sans parfois quelques changements de titres : « acides et bases » au lieu de « équilibres en solutions d'électrolytes faibles », « différences de potentiel aux interfaces » au lieu de « phénomènes électriques aux interfaces », « polarisation électrique (*sic*) et cinétique des phénomènes aux électrodes » au lieu de « processus irréversibles d'électrodes ». Ces changements ne vont pas sans une modification profonde dans les plans adoptés qui apparaissent souvent plus rationnels et plus méthodiques. Cela est manifeste aussi pour maint autre chapitre, en particulier dans celui relatif aux forces électromotrices, ou pour l'exposé des modes de détermination des coefficients d'activité. Le chapitre sur la surtension a été notablement développé et, un peu partout, de nouveaux paragraphes ont été ajoutés; citons plus spécialement ceux relatifs aux rayons ioniques, aux types de réseaux, au comportement optique des électrolytes dissous, à l'effet de relargage, aux conductivités en solvants non aqueux, à la séparation des isotopes par migration des ions ou par électrolyse.

Toutes ces additions ont contraint l'auteur à supprimer le chapitre relatif à l'électrochimie des gaz. Il a cru cependant devoir maintenir le chapitre relativement long consacré au rappel des bases de la thermodynamique chimique et qui n'a rien de spécifiquement électrochimique. Sans doute a-t-il tenu à ce que le lecteur soit bien familiarisé avec l'exposé moderne des méthodes et des résultats de la thermodynamique, alors que certains ouvrages de chimie physique ou de thermodynamique chimique conservent encore des modes de présentation plus ou moins périmés.

Ce livre, un peu difficile sans doute pour bien des débutants, sera certainement apprécié par tous ceux qui, s'intéressant à l'électrochimie, en désirent connaître les développements les plus récents.

G. E.

Physical Chemistry, par E. A. Mœlwyn-Hughes, VI-1295 pages, 1 vol. relié, 70 sh. (12,50 dollars), Pergamon Press, Londres-New-York-Paris, 1957.

Ce traité de chimie physique possède une incontestable originalité. Se souvenant des difficultés qu'il avait personnellement éprouvées lorsqu'il était étudiant, l'auteur s'est soucié de présenter la chimie physique comme il aurait aimé qu'on la lui enseignât, et comme il l'enseigne effectivement aux étudiants de l'Université de Cambridge. Assignant pour objet à la chimie physique le traitement quantitatif de tous les phénomènes chimiques, l'auteur s'est fixé comme programme de partir des propriétés moléculaires individuelles et des relations intermoléculaires pour justifier les propriétés fondamentales des systèmes chimiques, tant statiques que cinétiques. Aussi bien fait-il un usage constant des fonctions de partition qui rassemblent précisément tout ce qui est connu sur les propriétés à l'échelle moléculaire pour rendre compte quantitativement des équilibres chimiques et des vitesses de réaction. Quand ces fonctions de partition ne sont pas connues, il doit bien se résoudre à s'en tenir aux procédés plus anciens.

Conformément à ce plan, l'ouvrage débute par l'exposé des bases expérimentales des théories moléculaires et de la statistique classique, dont la partie mathématique est ensuite développée. Puis l'auteur passe aux théories quantiques, dont il précise les fondements expérimentaux, avant d'en exposer les

traitements mathématiques. Il décrit alors les éléments chimiques et la structure des atomes, réserve un chapitre à la thermodynamique chimique et aux trois principes, avant d'en venir à l'énergie intermoléculaire, puis aux fonctions de partition. Quatre chapitres distincts sont consacrés respectivement aux molécules monoatomiques, biatomiques, triatomiques et polyatomiques. Il est ensuite traité successivement de l'état cristallin, de l'état gazeux, de l'état métallique, de l'état liquide, de l'état dissous, de l'état ionique et de l'état interfacial.

Deux chapitres sont consacrés aux équilibres chimiques en systèmes homogènes et en systèmes hétérogènes, trois autres à la cinétique, cinétique des réactions en systèmes gazeux, cinétiques des réactions hétérogènes et photochimiques, cinétique des réactions en solutions. Le livre s'achève sur des appendices d'ordre mathématique, un index des auteurs et un index des matières.

Les sujets sont présentés de façon approfondie tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique, avec un grand effort de clarté, beaucoup de résultats expérimentaux, des tableaux, des courbes, de nombreuses références bibliographiques et aussi maints exercices destinés aux étudiants. C'est vraiment une intéressante présentation de ce qui a été acquis d'essentiel en chimie physique en ce demi-siècle. Si certains chapitres, qu'on a l'habitude de trouver dans de tels traités, paraissent manquer, leur matière ne s'en retrouve pas moins dans le livre, plus ou moins éparse, dans un ordre parfois inattendu; c'est ainsi que les énergies de liaison sont traitées à propos des équilibres chimiques homogènes, la surtension électrochimique à propos des équilibres hétérogènes, l'effet Raman à propos des molécules triatomiques, etc. L'important est, somme toute, que les questions essentielles n'aient pas été omises. On peut toutefois noter certaines absences; par exemple, il n'est traité que de l'isotherme de LANGMUIR à propos de l'adsorption et il n'est pas soufflé mot des zones de BRILLOUIN dans le chapitre sur l'état métallique. Mais le livre est, dans l'ensemble, riche de connaissances des plus diverses et il ne rendra pas service qu'aux étudiants.

G. E.

ERRATA

A la page 204, la valeur de G_{44} devrait aussi comprendre

$$\mu_Y\left[1 + \frac{\cos\beta - \cos^2\alpha}{\sin^2\alpha}\right]/D^2.$$

G_{12} devrait s'exprimer aussi

$$-2\,\mu_X \cos\alpha\,(1 - \cos\beta)/d\sin\beta.$$

Le dénominateur du 1er terme de G_{24} est

$$d^2 \sin\alpha \sin\beta$$

et non

$$d \sin\alpha \sin\beta.$$

* * *

a) page 530, colonne 1, lire dans le premier membre de la relation (2)

$N(R, p)dR$ au lieu de $N(R, p)$

b) page 530, colonne 1, ligne 19, lire

$p \leqslant p'$ au lieu de $p' \leqslant p$

c) page 530, colonne 2, dans la relation (5) les limites du second signe intégral des premières doubles intégrales du numérateur et du dénominateur sont

O et P au lieu de O et L

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.